

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертационной работе

Рысева Антона Петровича «Разработка метода регулирования адсорбционной способности природного монтмориллонита для извлечения анионных примесей из водных растворов»,

представленной к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.01 - технология неорганических веществ

Диссертационная работа Рысева Антона Петровича посвящена разработке подходов к модификации природных бентонитовых глин с целью придания им способности сорбировать анионы из водных растворов. Монтмориллонит, составляющий основу бентонитовых глин, является широко известным и эффективным минеральным катионитом, позволяющим осуществлять очистку воды от катионных загрязнений на достаточно высоком уровне. В то же время, монтмориллонита, как, впрочем, и большинство силикатов, практически не сорбирует анионы, что приводит к необходимости разработки и поиску эффективных анионитов. Достаточно эффективные аниониты получают на основе высокомолекулярных соединений, но автор поставил задачу получения многофункциональных сорбентов на основе природного, не дорогого и доступного сырья, что является достаточно актуальной задачей. Таким образом, **актуальность и практическая значимость** диссертационной работы Рысева А.П. сомнений не вызывает.

В качестве **научной значимости** диссертационной работы Рысева А.П. можно выделить получение новых данных о влиянии катионных ПАВ на адсорбционные свойства монтмориллонита. **Практическая значимость** диссертационной работы заключается в разработке новой технологии модифицирования монтмориллонита раствором метасиликата натрия с целью увеличения его адсорбционной ёмкости в отношении анионных примесей.

Диссертация Рысева А.П. состоит из введения и пяти глав, включающих в себя обзор литературы, описания методик и оборудования, результаты и обсуждение, заключение, а также список литературы. Работа изложена на 153 страницах, содержит 60 рисунков, 33 таблиц. Список литературы включает 175 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, отражены цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость. Кратко описаны методология и методы исследования. Представлены основные положения, выносимые на защиту.

В литературном обзоре обозначена проблема очистки промышленных сточных вод, описаны особенности строения и свойств монтмориллонита, приведены основные методы модификации монтмориллонита, отражены перспективы применения органо-минеральных адсорбентов на основе монтмориллонита. В конце литературного обзора представлены выводы.

В главе 2 “Материалы и методы исследования” дано описание используемых реагентов, оборудования, методик и методов математической обработки результатов эксперимента.

В главе 3 “Результаты исследования и обсуждение” представлены результаты работы. Раздел 3.1 посвящен адсорбционным свойствам органо-модифицированного монтмориллонита, в частности, модификации поверхности монтмориллонита катионными ПАВ. В разделе 3.2. автор рассматривает проблему зависимости катионно-обменной емкости монтмориллонита от степени деламации его каркаса в воде. Раздел 3.3 посвящен механизму инверсии ионообменных свойств монтмориллонита. В разделе 3.4. представлены результаты исследования монтмориллонита, модифицированного метасиликатом натрия. В разделе 3.4.4. представлены выводы. В четвёртой главе представлена технологическая схема модифицирования монтмориллонита метасиликатом натрия с материальным балансом и рассмотрением вопроса утилизации образующихся при производстве отходов.

Достоверность данных и сделанных на их основе выводов подтверждена использованием современных и проверенных физико-химических методик.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы Рысева Антона Петровича опубликованы в 17 работах, в том числе в четырёх статьях в

журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus. Материалы работы докладывались на 11 конференциях, включая международные. Технологические решения диссертационной работы отражены в 1 патенте на изобретение.

После прочтения диссертации возникли следующие вопросы и замечания:

1. Не соглашусь с утверждением автора (с. 5 Введения диссертации и стр. 1 автореферата) о том, что монтмориллонит является амфотерным ионообменником. В научной литературе принято говорить о том, что монтмориллониты являются минеральными катионитами, то есть они способны к ионному обмену с катионами. То, что не модифицированный монтмориллонит может эффективно сорбировать анионы пока не доказано и использование термина “амфотерный ионообменник” по отношению к нему необоснованно.

2. Ряд вопросов вызывает используемая в работе терминология. Не очень благоприятное впечатление произвел раздел Литературного обзора, посвященный строению монтмориллонита. Описание структуры монтмориллонита с использованием понятий Т-сетки и О-сетки конечно имеет право на существование, но используется такое описание структуры крайне редко. Гораздо чаще пишут о тетраэдрическом кремнекислородном и октаэдрическом слоях. Такая терминология распространена в научной, в частности, в русскоязычной литературе, посвященной глинам и глинистым минералам. А такой литературы немало – мы имеем очень большое наследие советских исследователей с понятной терминологией. Вызывает вопросы использование понятий “поверхность рёбер”, “площадь рёбер” и “поверхность граней” монтмориллонита. Непонятно, насколько использование таких терминов обоснованно с точки зрения кристаллографии. Если автором были использованы переводы каких-то терминов, встречающихся в англоязычной литературе, следовало бы сначала сопоставить их с используемыми аналогичными терминами в русскоязычной литературе, а не придумывать свои.

3. Не понятно, что означает термин “инверсия адсорбционных свойства”, а

также в чем заключается “механизм инверсии адсорбционных свойств монтмориллонита”, который соискатель, согласно первому пункту заключения по работе, уточнил. Если в работе проведено уточнение такого механизма, то необходимо было более развёрнуто дать его описание в литературном обзоре, указать на имеющиеся недоработки, обосновать необходимость его уточнения, а также насколько широко данный механизм используется при описании исследуемых процессов в научной литературе.

4. Одно из принципиальных замечаний по диссертации заключается в следующем. В качестве исходных материалов при проведении исследования (диссертация, стр. 46) указаны бентонитовая глина Таганского месторождения с содержанием монтмориллонита 95 масс. % и бентонитовая глина месторождения “Поляна” с содержанием монтмориллонита 56 масс. %. Далее термин “глина” не упоминается, а исследуемые и модифицируемые образцы называются монтмориллонитом. Результаты рентгенофазового анализа образцов не приводятся. На рис. 44 стр.162 диссертации приведена рентгеновская дифрактограмма одного образца без расшифровки и последующего анализа фазового и минералогического состава исходного образца. Очевидно, что образец не однофазный, что и понятно, так как, по сути, в работе исследуется не монтмориллонит, а глина, представляющая собой смесь минералов. Из этого следует, что название работы должно было бы звучать не как “Разработка метода регулирования адсорбционной способности природного монтмориллонита”, а разработка метода адсорбционной способности бентонитовой глины. Возможно, даже неплохо было бы указать глина какого конкретно месторождения. В зависимости от месторождения фазовый и минералогический состав глины меняется и, возможно, результаты, полученные автором, уже нельзя будет переносить на другие глины.

5. Автор на стр.63 диссертации отмечает, что модифицирование монтмориллонита катионными ПАВ подтверждено данными ИК-спектроскопии. Но самым простым и прямым способом подтверждения эффективности модификации внутреннего пространства монтмориллонита являются результаты рентгеновской дифракции, а именно оценка сдвига

положения базального рефлекса $d(001)$ в область малых углов, свидетельствующего об увеличении межслоевого расстояния в результате интеркаляции, и позволяющего оценить это увеличение. Достаточно информативным также является метод дифференциально-термического анализа, также позволяющий оценить эффективность модификации поверхности органическими соединениями.

6. В диссертации автор рассуждает о “перезарядке” поверхности монтмориллонита, в том числе при различных значениях pH, обусловленной модификацией его поверхности катионными ПАВ. Во-первых, очевидно, что в случае обработки отрицательно заряженной поверхности катионным модификатором общий заряд поверхности будет повышаться и меняться на положительный. В ходе анализа полученных данных о зависимости величины адсорбции от показателя pH среды автор упускает тот факт, что заряд поверхности монтмориллонита сам по себе меняется в зависимости от pH и с уменьшением значения pH повышается. Поэтому то, что соискатель получил результаты, свидетельствующие о том, что в области кислых значений pH адсорбция анионов поверхностно-модифицированных монтмориллонитов улучшалась, может быть связано исключительно с зависимостью свойств поверхности исходного монтмориллонита от pH среды. Чтобы исключить этот фактор из рассмотрения необходимо было провести адсорбцию анионов на исходном монтмориллоните в различных средах и посмотреть на корреляцию с дзета-потенциалом его поверхности, а также провести сравнение полученных результатов на модифицированных и не модифицированных образцах.

7. Из описания методики адсорбционных экспериментов (стр. 52 диссертации) не ясно как именно определялась концентрация адсорбтива в растворе, каким методом и с использованием каких приборов это делалось.

8. Общая сорбционная емкость модифицированных катионными ПАВ и метасиликатом натрия образцов невелика. Если судить по рис. 24 стр.71 и табл. 27 стр.105 диссертации она составляет 0.2-1.3 мг/г в пересчете на Cr. Уже существуют гораздо более эффективные анионообменники с сорбционной емкостью по Cr (VI), достигающей 218 мг/г (например, Бабожонова Г.К.

Инханова А. Сагдиев Н.Ж. Бекчанов Д.Ж. Мухамедиев М.Г. Кинетика сорбции ионов Cr (VI) из кислых растворов на анионообменника // Высокомолекулярные соединения. 2021. 6(84).) Это свидетельствует о том, что анионообменники на основе бентонитовой глины вряд ли будут востребованы.

9. Вывод автора на стр. 93 диссертации о том, что на основании проведённых исследований установлено, что “знак заряда адсорбируемых монтмориллонитом ионов противоположен знаку электрокинетического потенциала поверхности его частиц” считаю очевидным и не требующим дополнительного подтверждения.

10. Непонятным является раздел 3.2 диссертации “Зависимость катионообменной способности монтмориллонита от его способности к деламинации в водной среде”. Во-первых, непонятна исходная предпосылка автора для проведения данного исследования. Катионообменная ёмкость монтмориллонита и так высокая, а задача работы вроде бы заключалась в разработке анионообменников. В чем же тогда суть данного раздела? В разделе автор сравнивает три образца – натриевую, кальциевую и пилларированную форму монтмориллонита. Очевидно, что сорбционная способность пилларированной формы ниже, а у кальциевой и натриевой формы – приблизительно находится на одном уровне. Автор делает заключение, что скорость адсорбции катионов пропорциональна дисперсности частиц, которая обусловлена их различной способностью к расслаиванию в воде. Последнее заключение абсолютно не очевидно и не доказано. На стр. 81 раздела 3.1 автор пишет, что “разница в текстурных свойствах образцов Mt-Ca и Mt-Na может быть обусловлена большей склонностью к расслаиванию структуры натриевой формы монтмориллонита по сравнению с кальциевой формой”. Речь идёт об удельной поверхности и объемах пор, полученных методом низкотемпературной адсорбции азота. При чем здесь расслаивание в воде? Всё, что касается межслоевого расстояния в монтмориллоните, формирования пакетной структуры или эксфолиации (расслаивания) легко может быть подтверждено на основании данных исследований рентгеновской дифракции в области малых углов. Положение базального рефлекса $d(001)$ или его

отсутствие дает ответ на все эти вопросы без всяких спекуляций на эту тему. Кроме того, имело бы смысл привести кривые адсорбции-десорбции азота исследуемыми образцами и провести их анализ, в частности проанализировать форму пор, а, как известно (например, *Langmuir* 1992, 8, 11, 2730–2739), у различных катион-замещенных монтмориллонитов она разная. Можно было бы даже, если уж есть желание связать результаты с различной степенью расслаивания, провести расчеты и оценить количество слоев, формирующих частицу монтмориллонита на основе значений удельной поверхности образцов. Без всего этого весь раздел 3.2 и рассуждения о расслаивании и его влиянии на адсорбцию выглядят “притянутыми за уши”.

11. На стр. 94 диссертации автор выводит формулу 40, по которой, по предложению автора, можно определяться вероятность взаимодействия анионов с адсорбционными центрами. Формула не имеет физического смысла. Величина вероятности, согласно формуле, равна $2\pi rh$. Не понятно, какова тогда размерность данной величины?

12. В качестве актуальности темы своего исследования, автор выделяет высокий промышленный спрос на многофункциональные и экологически безопасные адсорбенты для жидкофазных процессов. Хотелось бы, чтобы предлагаемый автором подход по модификации монтмориллонитов для получения многофункциональных адсорбентов был бы подкреплен исследованием возможности одновременной адсорбции как положительно, так и отрицательно-заряженных ионов. Экологическая безопасность модифицированных сорбентов при этом остается пока под вопросом.

Указанные замечания несколько снижают общее впечатление от работы. Тем не менее, учитывая, что кандидатская диссертация является квалификационной работой, считаю, что диссертационная работа Рысева Антона Петровича «Разработка метода регулирования адсорбционной способности природного монтмориллонита для извлечения анионных примесей из водных растворов» соответствует паспорту специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ (п.2 формулы

специальности, п. 1, 4 области исследований) и требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» утвержденного приказом ректора № 1523 от 17.09.2021 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Рысев Антон Петрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ».

Официальный оппонент
ведущий научный сотрудник
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Ордена Трудового Красного
Знамени Института химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

доктор химических наук (специальность 02.00.04-
физическая химия)

Голубева Ольга Юрьевна _____

9.12.2021

Почтовый адрес: 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2, ИХС РАН

Телефон: (812)325-21-11

E-mail: olga_isc@mail.ru

Подпись Голубевой О.Ю.
удостоверяю



О.В. Круглова