

## ОТЗЫВ

официального оппонента, д.х.н., профессора М.И. Базанова  
на диссертационную работу Милютиной Алёны Дмитриевны  
«Электрофлотационное извлечение высокодисперсных углеродных материалов из водных  
растворов в присутствии ПАВ и ионов цветных металлов»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук  
по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Диссертационная работа Милютиной Алёны Дмитриевны построена традиционно. Она включает введение, литературный обзор, методическую и экспериментальную части, технологическую часть, выводы, список литературы (155 источников) и приложения. Работа изложена на 192 листах машинописного текста, содержит 84 рисунка, 60 таблиц. Диссертационная работа достаточно хорошо структурирована и оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ.

В результате детального ознакомления с диссертацией, авторефератом и печатными работами соискателя, опубликованными по теме исследования, установлено следующее.

В настоящее время производства по получению, а также применению высокодисперсных углеродных материалов (активированные угли, углеродные наноматериалы) все больше расширяются. Проблема очистки воды, в особенности от углеродных наноматериалов, в связи с неясностью вопроса их токсичности, является актуальной и своевременной. Известно, что углеродные наноматериалы способны с легкостью проникать в живые организмы и вызывать серьезные заболевания жизненно важных органов. Поэтому снижение отрицательного воздействия углеродных наноматериалов посредством их извлечения из водной среды представляет собой научную и практическую задачу. В настоящее время одним из перспективных и эффективных методов извлечения малорастворимых соединений с малыми размерами частиц является электрофлотация.

В этой связи диссертационная работа Милютиной А.Д., посвященная исследованиям в области очистки воды электрофлотационным методом для решения важных технологических задач по: водоподготовке, водоочистке и извлечению из водных растворов высокодисперсных углеродных материалов является весьма **актуальной**.

Диссертационная работа Милютиной А.Д. посвящена извлечению высокодисперсных углеродных материалов из водных растворов в присутствии поверхностно-активных веществ различной природы и ионов цветных металлов с использованием современного электрохимического метода (электрофлотации).

Во **введении** кратко рассмотрены актуальность, научная и практическая значимость, цель и задачи выполняемой диссертационной работы, а также основные направления исследований.



В **литературном обзоре** дан критический анализ отечественной и зарубежной литературы о разнообразии, характеристиках и применении высокодисперсных углеродных материалах (ВДУМ). Дано подробное описание электрофлотационного метода, а также представлены научные результаты по влиянию различных технологических параметров на эффективность процесса электрофлотации. Автором отмечено, что в открытой литературе сведений об извлечении углеродных материалов (наноматериалов) методом электрофлотации крайне мало и с этим нельзя не согласиться. Обзор литературы позволил автору определить направления своего исследования, сформулировать основную задачу, как разработку эффективного процесса электрофлотационного извлечения высокодисперсных углеродных материалов из водных растворов в присутствии ПАВ различной природы.

В **методической части** диссертационной работы содержится описание методик проведения эксперимента. Следует отметить, что автор использовал современные аналитические и физико-химические методы определения поверхностных и сорбционных характеристик частиц, массовой концентрации углеродных материалов и ионов металлов в водных растворах, поэтому **достоверность** представленных результатов не вызывает сомнений.

Для проведения исследований были использованы сорбционная и электрофлотационная установки, режимы и технологические параметры их работы устанавливал автор настоящей работы – Милютин А.Д.

В **экспериментальной части** диссертации (главы 3-6) представлены результаты исследований по определению свойств поверхности частиц углеродных материалов (глава 3), их сорбционной способности по отношению к ионам цветных металлов (глава 4). Также представлены результаты электрофлотационного извлечения углеродного наноматериала «Чешуйки» (УНЧ) из водных растворов в присутствии ПАВ различной природы (глава 5). Дано обсуждение экспериментальных результатов и установлены основные закономерности процесса электрофлотационной очистки (глава 6).

В ходе проделанной работы были определены свойства поверхности, электрокинетический потенциал, дисперсные и текстурные характеристики частиц высокодисперсных углеродных материалов, а также флотокомплекса «ВДУМ- $\text{Me}(\text{OH})_n$ », образующегося в водном растворе, содержащем ионы металлов. Представлены экспериментальные результаты сорбционного извлечения ионов металлов ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) на образцах углеродных наноматериалов. Рассмотрено влияние природы и концентрации ионов металлов, а также природы углеродных наноматериалов на сорбционный процесс.

Экспериментально установлены факторы положительного и отрицательного влияния на процесс электрофлотационного извлечения частиц УНЧ из водных растворов. Установлено, что наиболее эффективно извлечение частиц УНЧ (100 мг/л) из водных растворов, содержащих ПАВ (100 мг/л) различной природы, протекает в присутствии флокулянтов катионной (Zetag 8140) и неионогенной (Magnafloc 351) природы, коагулянтов  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\alpha$  95-99%),  $\text{Al}^{3+}$  ( $\alpha$  94-98%) при pH 5,0-8,0; ионов металлов  $\text{Co}^{2+}$  ( $\alpha$  86-96%),  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\alpha$  95-99%),  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\alpha$  97-99%) при pH 9,0-10,0 при соотношении



концентраций УНЧ: $\text{Me}^{3+} = 1:0,1$ .

В главе 7 диссертационной работы на основании проведённых исследований была предложена технологическая схема и авторские решения по очистке сточных вод производства углеродных наноматериалов, содержащих ПАВ (анионной или катионной природы) и ионы цветных металлов.

Отмечено, что разработанная технология обеспечивает очистку сточных вод производства углеродных наноматериалов до следующих показателей: pH 8-8,5; ХПК < 50 мг/л; С(ВВ) < 1 мг/л; С( $\text{Me}^{n+}$ ) < 0,1 мг/л; С( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) < 0,5 мг/л; УНМ < 1 мг/л (при энергозатратах на электрофлотационный процесс 0,5-1,0 кВт\*ч/м<sup>3</sup>).

На основании экспериментальных исследований были поданы 2 заявки на патенты (регистр. № 2018118965; регистр. № 2018132383).

Анализ результатов работы в целом позволяет сделать вывод о том, что несомненными элементами **научной новизны** исследования являются следующие положения:

- Определены поверхностные и сорбционные характеристики новых высокодисперсных углеродных материалов (нанотрубки, наночешуйки) в водных растворах электролитов в присутствии ПАВ (NaDDS, Катинол, Triton X-100), позволяющие расширить область применения УНМ в качестве добавок в электроды, полимерные и композиционные материалы.

- Установлены основные факторы, влияющие на эффективность процесса электрофлотационного извлечения частиц ВДУМ, позволяющие достигать степени извлечения частиц УНЧ на 95-99% и частиц активированного угля марки «ОУ-Б» на 90-99%, в первую очередь для систем  $\text{H}_2\text{O}$ -УНЧ-электролит-NaDDS.

- Выявлена взаимосвязь природы УНМ, состава раствора, pH среды, природы и концентрации ПАВ (NaDDS, Катинол и Triton X-100) с поверхностными ( $\zeta$ , R, pH<sub>0</sub>, ККМ ПАВ) и сорбционными ( $\Gamma(\text{Me}^{n+})$ , где  $\text{Me}^{n+} = \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) характеристиками частиц УНМ, а также с процессом их электрофлотационного извлечения в присутствии различных ПАВ.

**Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и практических рекомендаций диссертации.**

Все научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации Милутиной А.Д. обоснованы, аргументированы и имеют значительную степень достоверности. Выводы и практические рекомендации являются логичным следствием проведенных экспериментальных исследований и имеют лаконичную формулировку.

**Практическая ценность** результатов полученных автором работы заключается в том, что впервые были определены параметры электрофлотационного извлечения углеродного наноматериала «Чешуйки» в присутствии поверхностно-активных веществ различной природы из водных растворов ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

Предложены технологические решения по процессу электрофлотационного извлечения ВДУМ из сточных вод и технологических растворов, содержащих хлориды, сульфаты, ионы металлов ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) и ПАВ различной природы.



Разработана технология и проведены испытания на электрофлотационной установке производительностью 1 м<sup>3</sup>/ч по извлечению частиц ВДУМ из сточных вод, образующихся в процессе производства углеродных наноматериалов.

### **Сведения о полноте публикаций.**

Материалы по теме диссертации опубликованы автором в 14-ти печатных работах, из них 8 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ и 5 статей в журналах, индексируемых в базах данных Scopus и WebofScience.

Во всех работах, в том числе выполненных в соавторстве, личный вклад автора является определяющим. Публикации в полной мере характеризуют все задачи, решенные автором в ходе диссертационного исследования.

По работе имеются **замечания и вопросы:**

1. С.59 – Рис.3.2 – Отмечается, что «наночешуйки образуют скопления в виде сложенных друг с другом шестигранников». На рис.3.2. я не увидел ни одного шестигранника. По-видимому, структура более сложная, в виде многогранников;

2. С.72 – Можно ли было снижение содержания ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> проследить другим независимым методом? Например, гравиметрическим;

3. С.89 – Прокомментируйте, пожалуйста, данные табл.4.1. Для начальной концентрации металла в растворе 1 мг/л и объеме раствора 40 мл масса металла составляет 0,04 мг. С учетом навески УНТ, равной 100 мг, предельная адсорбция могла бы составить 0,4 мг/г. И здесь для первой строки всё нормально: предельная адсорбция 0,4 мг/г достигается для ионов Fe<sup>3+</sup>. Вторая строка таблицы – начальная концентрация - 10 мг/л, предельная адсорбция могла быть 4 мг/г, а у Fe<sup>3+</sup> фактическая величина получилась 6 мг/г. Это как могло получиться? Может быть стоило привести ещё одну колонку по предельной (расчётной) величине адсорбции катионов: 0,4; 4,0; 40; 60; 80; 100 мг/г, что позволило бы дать оценку степени извлечения ионов металлов;

4. С.134 – Процесс флотации автор связывает с взаимодействием положительно заряженного флотокомплекса с «отрицательно заряженными пузырьками водорода». Откуда берутся отрицательно заряженные пузырьки водорода?

5. С.146 – В тексте автор пишет: «зависимости степеней извлечения флотокомплекса «УНЧ – Zn(OH)<sub>2</sub> из водных растворов от концентрации ПАВ различной природы» приведены на рис. 5.40-5.42». А в подписи к рисунку 5.40 дано «Зависимости степени извлечения ... от продолжительности процесса флотации» и это – правильно.

6. С.172 и С.15(автореферат) в выводе 1 указано: «величина заряда частиц УНЧ равна -24 мВ для NaDDS...». Речь, по-видимому, идёт о величине  $\xi$ -потенциала а не о заряде частиц?

Данные замечания, безусловно, не снижают очевидной ценности работы, выполненной на высоком научном уровне. Работа заслуживающей положительной оценки.

Диссертация написана хорошим языком и сопровождается цитированием современных литературных источников. Приведенные в работе выводы достаточно полны и обоснованы. Основные результаты диссертационной работы Милютиной А.Д.



прошли апробацию на представительных международных и всероссийских конференциях. Автореферат и опубликованные работы в достаточной степени отражают основное содержание диссертации.

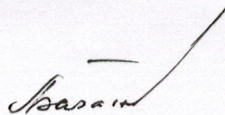
### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа Милютиной Алёны Дмитриевны соответствует паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия в пункте 11 «Физико-химические основы процессов химической технологии».

Диссертационная работа Милютиной Алёны Дмитриевны «**Электрофлотационное извлечение высокодисперсных углеродных материалов из водных растворов в присутствии ПАВ и ионов цветных металлов**», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 № 842, а автор диссертации – Милютина Алёна Дмитриевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой аналитической  
химии ФГБОУ ВО «Ивановский  
государственный  
химико-технологический университет»



Базанов Михаил Иванович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»  
д.х.н., проф. Базанов М.И.

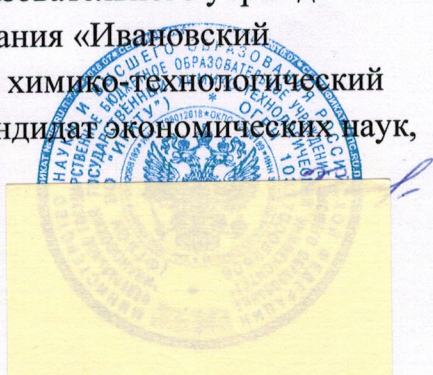
РФ, 153000, г. Иваново, Шереметевский просп., д. 7

тел: 8 (920) 677-03-41

e-mail: bazanov@isuct.ru

Подпись Базанова М.И. заверяю:

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», кандидат экономических наук, доцент



Хомякова Анна Александровна

04.12.18