

ОТЗЫВ

официального оппонента 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

В настоящее время области применения наноматериалов постоянно расширяются благодаря их уникальным свойствам и высокой эффективности при малых и сверхмалых дозах. Особо следует отметить их широкое применение в качестве высокоэффективных сорбентов в технологиях водоподготовки и очистки сточных вод, что связано с их исключительно высокоразвитой поверхностью. Известно, что углеродные нанотрубки в композиции с оксидом церия имеют рабочую поверхность до 189 кв.м на 1 г наноматериала.

Однако, как при получении наноматериалов, так и при их применении возможно попадание наночастиц в окружающую среду. Поэтому вопросу безопасности применения наноматериалов посвящено достаточно много отечественных и зарубежных публикаций. По имеющимся токсикологическим данным особо высокую токсичность проявляют углеродные нанотрубки, они легко проникают через клеточные мембраны и оказывают повреждающее действие на живые системы, что вызывает большую обеспокоенность у экологов всего мира. Поэтому разработка технологии удаления углеродных наноматериалов (УНМ) из воды - промывной, сточной, питьевой является очень своевременной и **актуальной** задачей.

Научная новизна результатов представленной диссертационной работы заключается в следующем:

1. Определены поверхностные и сорбционные характеристики новых высокодисперсных углеродных наноматериалов (нанотрубки, наночешуйки) в водных растворах электролитов в присутствии ПАВ (NaDDS, Катинол, Triton X-100), позволяющие расширить области их применения.

2. Установлены основные факторы, влияющие на эффективность процесса электрофлотационного извлечения частиц УНМ, позволяющие достигать степени извлечения частиц углеродного наноматериала «Чешуйки» (УНЧ) на 95-99% и частиц активированного угля марки «ОУ-Б» на 90-99%, в первую очередь для систем H_2O -УНЧ-электролит- $NaDDS$.

3. Выявлена взаимосвязь природы УНМ, состава раствора, pH среды, природы и концентрации ПАВ ($NaDDS$, Катинол и Triton X-100) с поверхностными (ζ , R , pH_0 , ККМ ПАВ) с сорбционными ($\Gamma(Me^{n+})$, где $Me^{n+} = Al^{3+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$) характеристиками частиц УНМ, а также с процессом их электрофлотационного извлечения в присутствии ПАВ.

Практическая значимость работы заключается в том, что:

1. Впервые определены параметры электрофлотационного извлечения УНЧ со средним гидродинамическим радиусом ≤ 1 мкм в присутствии поверхностно-активных веществ (додецилсульфата натрия $NaDDS$ (анионный ПАВ), Катинол (катионный ПАВ), Triton X-100 (неионогенный ПАВ)) из водных растворов электролитов ($NaCl$, Na_2SO_4 , Na_2CO_3).

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

3. Разработана технология и проведены испытания на электрофлотационной установке производительностью $1 \text{ м}^3/\text{ч}$ по извлечению частиц УНМ из модельных сточных вод, образующихся в процессе их производства.

Достоверность и надежность полученных экспериментальных данных и сделанных выводов определяется использованием современного оборудования (объемнометрическая установка Nova 1200e, лазерный анализатор размера и заряда частиц Zetasizer Nano (Malvern), атомно-абсорбционный спектрометр КВАНТ-АФА, спектрофотометр ПромЭкоЛаб ПЭ-5300В) и не вызывает сомнений.

Диссертационная работа Милютиной А.Д. изложена на 192 страницах, содержит 84 рисунка, 60 таблиц, список литературы включает 155 наименований. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальной части, технологической части, выводов, списка цитированной литературы и приложения. Диссертационная работа оформлена в соответствии требованиями, установленными Министерством образования и науки РФ.

Во введении автор отмечает актуальность, научную новизну, практическую значимость работы, цель работы и задачи исследования.

Литературный обзор содержит сведения о различных высокодисперсных углеродных материалах, их характеристиках и применении. Проанализированы области применения электрофлотационного метода и сделан вывод, что ранее этот метод не применялся для извлечения высокодисперсных углеродных материалов. На основании критического анализа литературных данных автор обосновала направление исследования.

В методологической части работы содержится описание методик проводимых экспериментов; приведена принципиальная схема лабораторного электрофлотационного аппарата. Определение концентрации высокодисперсных углеродных материалов и ионов металлов, измерения электрокинетического потенциала и размера частиц проводилось с использованием современного оборудования.

В экспериментальной части (главы 3-6) содержится основной объем результатов проведенных исследований и их обсуждение:

- в главе 3 приводятся экспериментальные результаты по измерению электрокинетического потенциала, рН нулевого заряда, дисперсных характеристик и поверхностных свойств частиц высокодисперсных углеродных материалов и флотокомплекса «ВДУМ- $\text{Me}(\text{OH})_n$ » в растворах в присутствии ПАВ;

- глава 4 посвящена исследованию сорбционной способности высокодисперсных углеродных материалов по отношению к ионам металлов

(Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+}); исследовано влияние природы углеродных наноматериалов и концентрации ионов металлов на их сорбционное извлечение из водных растворов;

- в главе 5 приводятся результаты процесса электрофлотационного извлечения частиц УНЧ из водных растворов в присутствии ПАВ различной природы. Наиболее эффективно извлечение частиц УНЧ (100 мг/л) из водных растворов (100 мг/л ПАВ анионной, катионной и неионогенной природы), достигается в присутствии флокулянтов катионной (Zetag 8140) и неионогенной (Magnafloc 351) природы, коагулянтов Fe^{3+} (α 95-99%), Al^{3+} (α 94-98%) при pH 5,0-8,0; ионов металлов Co^{2+} (α 86-96%), Cu^{2+} (α 95-99%), Zn^{2+} (α 97-99%) при pH 9,0-10,0 и при соотношении концентраций УНЧ: Me^{3+} = 10:1;

- в главе 6 проводится обсуждение экспериментальных результатов и основных закономерностей электрофлотационного извлечения высокодисперсных углеродных материалов.

В технологической части диссертационной работы на основании полученных экспериментальных данных предложены технологические решения для очистки модельных сточных вод производства углеродных наноматериалов, содержащих ионы металлов и ПАВ различной природы.

Диссертационная работа Милютиной А.Д. оформлена качественно, ее построение логично и вытекает из поставленной цели. В автореферате диссертации отражены основные результаты, полученные в работе. Имеющиеся публикации (14 печатных работ), 2 заявки на патент РФ, а также участие в международных и всероссийских конференциях указывают на достаточную апробацию материалов диссертационной работы.

Замечания по работе:

1. В тексте диссертации не приводится состав реальных сточных вод, образующихся при операции отмывки углеродных наноматериалов;
2. Модельные технологические воды, согласно акту о проведении испытаний в ООО "Глобал СО", содержат азотную кислоту и имеют сильно-кислую среду

(рН 1,0-2,0). Однако в работе не проводилось исследований на растворах аналогичного состава;

3. Не исследован процесс электродеструкции используемых ПАВ на электродах за время электрофлотационного процесса;
4. По тексту встречаются фразы (например, с.121), в которых указывается участие “различных функциональных групп” в процессах ионного обмена или комплексообразования, однако не ясно о каких функциональных группах идет речь, поскольку их несколько и не обсуждается насколько возможны эти процессы с точки зрения химии;
5. Не понятно, о какой зависимости степени извлечения флотокомплекса “УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_n$ ” от продолжительности процесса идет речь в тех случаях, когда концентрация металла равно нулю? (см.рис.5.13, 5.15, 5.14,5.19, 5.7, 5.8, 5.9; табл.5.18); как анализировали концентрацию именно флотокомплекса?
6. Серия кривых степени извлечения углеродных наноматериалов от продолжительности процесса имеют резкие перегибы (например на рис.5.20, кривая 2; на рис.5.26, кривая 2; на рис. 5.37, кривая 2; на рис. 5.39, кривая 2), природа которых в тексте не объясняется;
7. На стр.88 указана оптимальная концентрация сорбента 0,1-0,2 г на 40 мл раствора, но не указана концентрация раствора;
8. При выполнении работы не учтен возможный переход $\text{Kat}^{+2} \rightarrow \text{Kat}^{+3}$ для поливалентных ионов железа и кобальта;
9. Из работы не ясно, влияет ли изучаемый наноматериал на объем и устойчивость пены, образующейся в процессе электрофлотации, что имеет значение при конструктивном оформлении процесса.

Высказанные замечания в целом не влияют на общую положительную оценку работы. По актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности результатов и сделанных выводов, рассматриваемая работа Милютиной Алёны Дмитриевны отвечает требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842), предъявляемым к диссертациям на

соискание ученой степени кандидата технических наук. Диссертация Милютиной А.Д. представляет собой законченную научно-квалификационную работу и соответствует паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия в пункте 11 «Физико-химические основы процессов химической технологии», а ее автор Милютина Алёна Дмитриевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент, д.т.н., профессор
кафедры общей и неорганической химии
Федерального государственного автономного образовательного учреждения
высшего образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС»

Харламова Т.А.

04.12.18

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС»

119049, Россия, Москва, Ленинский проспект, д. 4

Тел.: 8(916) 878-75-73

E-mail: 9168787573@mail.ru

Подпись Харламовой Т.А. заверяю

Заместитель председателя Ученого совета
Федерального Государственного автономного образовательного учреждения
высшего образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС»

Исаев И.М.

