

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 24.1.145.01
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук
(Министерство науки и высшего образования Российской Федерации)
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 7 июля 2022 г., № 9

о присуждении Малаховой Ирине Александровне, гражданке РФ, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация Малаховой И.А. «Широкопористые монолитные сорбционные материалы на основе полиэтиленimina» в виде рукописи по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) принята к защите 29 апреля 2022 г. (протокол № 4) диссертационным советом Д 24.1.145.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (Министерство науки и высшего образования Российской Федерации), 690022 г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159, приказ № 561/нк от 03 июня 2021 г.).

Соискатель, Малахова Ирина Александровна, 26.05.1994 года рождения, гражданка России, в 2018 г. окончила Дальневосточный федеральный университет по программе магистратуры по направлению подготовки 18.04.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии». В период подготовки диссертации с 1 сентября 2018 г. по настоящее время обучается в очной аспирантуре по специальности 1.4.4. Физическая химия Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН).

Соискатель работает младшим научным сотрудником в лаборатории органических и гибридных функциональных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН), ведомственная принадлежность – Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена в лаборатории органических и гибридных функциональных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель: д.х.н., чл.-корр. РАН Братская Светлана Юрьевна, заведующая отделом сорбционных технологий и функциональных материалов, заведующая лабораторией органических и гибридных функциональных материалов

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук.

ОППОНЕНТЫ:

1. Кыдралиева Камиля Асылбековна, гражданка РФ, д.х.н. (1.4.3. Органическая химия; 1.4.4. Физическая химия), профессор кафедры 912Б Московского авиационного института (Национальный исследовательский университет);

2. Артемьянов Андрей Павлович, гражданин РФ, к.х.н. (1.4.4. Физическая химия), доцент кафедры физической и аналитической химии Департамента химии и материалов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Дальневосточный федеральный университет» дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», в своем положительном отзыве, подписанном Неудачиной Людмилой Константиновной, к.х.н., заведующей кафедрой аналитической химии и химии окружающей среды (протокол № 8 от 14 июня 2022 г.) и утвержденном проректором по науке УрФУ Германенко Александром Викторовичем, указала, что «...диссертационная работа Малаховой И.А. является актуальной и современной, поскольку посвящена разработке новых сорбционных материалов и оценке их использования в практике динамической сорбции для отделения и разделения металлов производных растворов различной природы. Научная новизна работы заключается в разработке методов получения новых сорбционных материалов на основе ПЭИ и в систематическом исследовании сорбции ионов переходных металлов, которое позволило экспериментально подтвердить теоретические представления о механизме сорбции, в установлении корреляции между структурой исследованных производных и сорбционной емкостью, а также природой сорбируемого иона. Практическая значимость заключается в разработке экспериментального подхода использования исследованных производных ПЭИ в практике для сорбции ионов переходных металлов...».

В конце отзыва отмечено, что диссертационная работа соответствует требованиям, установленным п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Правительством РФ от 24 сентября 2013 г №842, а ее автор – Малахова И.А., заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Соискатель имеет всего 21 публикацию, все работы по теме диссертации, из них 7 статей опубликовано в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, 1 патент РФ, 1 программа для ЭВМ и 12 тезисов докладов научных конференций.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Privar Y., Malakhova I., Pestov A., Fedorets A., Azarova Y., Schwarz S., Bratskaya S. Polyethyleneimine cryogels for metal ions sorption // Chem. Eng. J., 2018. Vol. 334. P. 1392–1398.

2. Golikov A., Malakhova I., Azarova Y., Eliseikina M., Privar Y., Bratskaya S. Extended Rate Constant Distribution Model for Sorption in Heterogeneous Systems. 1: Application to Kinetics of Metal Ion Sorption on Polyethyleneimine Cryogels // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. Vol. 59, № 3. P. 1123–1134.

3. Malakhova I., Golikov A., Azarova Y., Bratskaya S. Extended rate constants distribution (RCD) model for sorption in heterogeneous systems: 2. importance of diffusion limitations for sorption kinetics on cryogels in batch // *Gels.* 2020. Vol. 6, № 2. P. 1–15.

4. Golikov A., Malakhova I., Privar Y., Parotkina Y., Bratskaya S. Extended Rate Constant Distribution Model for Sorption in Heterogeneous Systems: 3. From Batch to Fixed-Bed Application and Predictive Modeling // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. Vol. 59, № 43. P. 19415–19425.

5. Malakhova I., Parotkina Y., Palamarchuk M., Eliseikina M., Mironenko A., Golikov A., Bratskaya S. Composite Zn(II) Ferrocyanide/Polyethylenimine Cryogels for Point-of-Use Selective Removal of Cs-137 Radionuclides // *Molecules.* 2021. Vol. 26, № 15. P. 4604.

На автореферат диссертации поступило 5 отзывов. Отзывы поступили от:

1. д.х.н. **Вождаевой М.Ю.** – начальника отдела мониторинга органических загрязнителей воды Центральной химико-бактериологической лаборатории Центра аналитического контроля качества воды ГУП РБ «Уфаводоканал»;

2. д.х.н. **Велешко А.Н.** – начальника управления по сопровождению научных мероприятий ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»;

3. д.ф.-м.н. **Фомкина А.А.** – заведующего лабораторией сорбционных процессов им. М.М. Дубинина ФГБУН Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук;

4. к.х.н. **Мельчаковой О.В.** – с.н.с. лаборатории аналитической химии ФГБУН Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук;

5. к.т.н. **Федюка Р.С.** – доцента, профессора военного учебного центра ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет».

Все отзывы положительные. В них отмечается актуальность, оригинальность и научная новизна работы, обоснованность и достоверность защищаемых положений. В отзыве д.х.н. **Вождаевой М.Ю.** указано, что «Важным достоинством работы является комплексный подход к исследованию сорбционных свойств материалов, большой объем исследований, проведенных в динамическом режиме, что доказывает практическую применимость материалов в реальных водоочистных устройствах». В отзыве д.х.н. **Велешко А.Н.** отмечено, «...диссертантом сформулированы и решены задачи по разработке способа получения новых широкопористых сорбционных материалов на основе полиэтиленимина...». В отзыве д.ф.-м.н. **Фомкина А.А.** отмечено, что «Синтезированные адсорбенты эффективны в процессах очистки воды от ионов тяжелых металлов, в том числе ртути, радионуклидов цезия и органических поллютантов анионной природы в динамическом режиме». В отзыве к.х.н. **Мельчаковой О.В.** указано, что «Важным практическим достоинством работы является формирование научной и технологической основы получения монолитных сорбционных материалов и их использования для продуктивного извлечения ионов тяжелых металлов». В отзыве к.т.н. **Федюка Р.С.** указано, что «К достоинству работы следует отнести экспериментально верифицированную новую модель непрерывного

распределения сорбционных центров по константам скоростей сорбции/десорбции...».

В отзывах на диссертацию и автореферат имеются замечания и вопросы:

В отзыве д.х.н. Вождаевой М.Ю.: 1. «...недостаточно раскрыт вопрос до какой степени может быть дочищена питьевая вода, в которой, как известно, может быть представлен широкий микроэлементный состав и концентрации могут быть низкими/фоновыми? Удаляются ли низкие концентрации?»; 2. «На стр. 3 Научная новизна п.4 указано: «ПЭИ/ZnS обеспечивает достижение ПДК ртути для питьевой воды 0,5 мкг/дм³». С увеличением срока эксплуатации динамического фильтра, сорбционная емкость будет падать, и значит ПДК по ртути может быть не достигнута?»; 3. «Как оценивалась точность модели – только по остаточной дисперсии, или по совпадению точек проскока и/или кривых сорбции?». В отзыве д.х.н. Велешко А.Н.: 1. «Не вполне ясно, чем обосновывает автор выбор ацетатных растворов в качестве среды для исследования извлечения элементов Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Hg(II). Хорошо известно, что ацетат ионы редко встречаются в технологических или природных средах, очистка которых заявлена как одна из основных целей работы. Кроме того, CH₃COO- является лигандом в процессе комплексообразования d-элементов сравнимого или превышающего по силе группы NH₂- и NH=. Целесообразнее было бы проводить исследования в нитратных (аналог технологических сред), хлоридных и/или сульфатных (аналог природных сред) растворах, ионы которых являются лигандами слабого поля, а добавку ацетат-иона или иных органических лигандов использовать для изучения влияния на сорбцию ионов тяжелых металлов»; 2. «Применимость селективного композитного сорбента для извлечения ионов цезия из реальных растворов можно было продемонстрировать в экспериментах с использованием морской воды, поскольку данная природная среда является часто встречающимся объектом аналитического исследования и достаточно доступна». В отзыве к.т.н. Федюка Р.С.: 1. «Можно было в конце автореферата представить области использования результатов и перспективы дальнейшего развития темы.»; 2. «На рисунке 3а для наглядности нижнюю границу ССЕ Cu(II) можно было взять за 1.5 ммоль/г. Подобное замечание относится и к рисунку 11б.».

Выбор оппонентов и ведущей организации обоснован их специализацией, близкой к теме диссертационной работы. Предложенные оппоненты обладают высокой квалификацией в области развития сорбционных технологий, а также синтеза эффективных сорбентов для удаления различных видов загрязнителей, имеют публикации в ведущих рецензируемых научных изданиях, соответствующих тематике диссертации, обладают достаточной квалификацией, позволяющей оценить новизну представленных на защиту результатов, их научную и практическую значимость, обоснованность и достоверность сделанных выводов.

Ведущая организация, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», является современным научным центром, который занимается разработкой и исследованием материалов для процессов разделения и концентрирования. Отзыв ведущей организации, содержащий

подробную, по главам, характеристику содержания диссертационной работы, высокую положительную оценку актуальности темы исследования, достоверности, новизны, теоретической и практической значимости изложенных результатов, рассмотрен и одобрен на заседании кафедры аналитической химии и химии окружающей среды Института естественных наук и математики УрФУ в присутствии признанных авторитетных специалистов по теме защищаемой диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **разработаны** способы получения монолитных широкопористых сорбентов и полимер/неорганических композитов на основе полиэтиленимина (ПЭИ) для эффективного извлечения в динамическом режиме ионов тяжелых металлов, в том числе ионов ртути, радионуклидов цезия и органических поллютантов;
- **установлены** корреляции между типом сшивающего реагента, концентрацией полимера в растворе, мольным отношением реагентов, температурой сшивки и морфологией, фильтрующими и сорбционными характеристиками широкопористых монолитных сорбентов на основе ПЭИ;
- **проведена** верификация математической модели непрерывного распределения сорбционных центров по константам скоростей сорбции/десорбции (модель РКС) на примере сорбции ионов тяжелых металлов на полученных материалах; доказано, что внутренняя диффузия является лимитирующей стадией при сорбции ионов тяжелых металлов на криогранулах ПЭИ в статических условиях, но ее вклад резко снижается при сорбции в динамических условиях на монолитном криогеле.
- **обоснована** применимость модели РКС для прогностического моделирования выходных кривых сорбции с использованием экспериментальных данных о кинетике сорбции в статических условиях.

Теоретическая значимость исследования заключается в том, что полученные в ходе выполнения работы научные результаты позволили верифицировать модель непрерывного распределения сорбционных центров по константам скоростей сорбции/десорбции. Рассчитанные в рамках модели РКС-функции позволяют описать кинетические и емкостные характеристики сорбционных центров, а также предсказать вид выходной кривой и положение точки проскока на основе данных, полученных в статическом режиме сорбции. Такой подход позволяет значительно сократить объем экспериментальных данных, необходимых для оптимизации режимов работы сорбционных фильтров, что может найти применение для широкого спектра сорбционных систем.

Практическая значимость результатов исследования состоит в разработке способов получения монолитных широкопористых сорбентов на основе ПЭИ для эффективного извлечения различных поллютантов в динамическом режиме; разработке способов получения монолитных композитных сорбентов для извлечения ионов ртути и цезия, обеспечивающих коэффициенты очистки от радионуклидов Cs-137 свыше 1900 при линейных скоростях потока до 6.6 м/ч и очистки воды от ртути до уровня ПДК (0.5 мкг/л) с коэффициентами очистки до 10^5 ; создании на основе верифицированной модели РКС программы ЭВМ, которая может применяться для

расчета ресурса фильтров, оптимизации режима проведения водоочистки в зависимости от состава воды и требуемой глубины очистки, а также для исследования свойств новых сорбционных материалов.

Достоверность полученных результатов обеспечена применением совокупности взаимодополняющих физико-химических методов исследования; хорошей воспроизводимостью результатов; использованием статистических методов обработки экспериментальных данных и государственных стандартных образцов для контроля содержания металлов; обсуждением установленных закономерностей на тематических российских и международных научных мероприятиях, публикацией результатов исследования в высокорейтинговых рецензируемых научных изданиях.

Личный вклад автора. Соискатель проанализировал литературные данные по теме исследования, провел основную часть экспериментов, обработал и проанализировал полученные экспериментальные данные, участвовал в обсуждении полученных результатов и написании научных статей, выступал с докладами на конференциях. Соискатель принимал непосредственное участие в тестировании и отладке программы ЭВМ для обработки экспериментальных данных с использованием математической модели непрерывного распределения сорбционных центров по константам скоростей сорбции/десорбции (модель РКС).

В ходе защиты диссертации были высказаны пожелания и заданы вопросы, на которые соискатель Малахова И.А. дала исчерпывающие ответы.

На заседании 7 июля 2022 г. диссертационный принял решение присудить Малаховой И.А. учёную степень кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) за решение в научно-квалификационной работе «Широкопористые монолитные сорбционные материалы на основе полиэтиленimina» актуальных в фундаментальном и прикладном значении задач создания новых широкопористых сорбционных материалов для применения в водоподготовке и экологическом мониторинге, а также верификации и апробации новых подходов к исследованию кинетических характеристик сорбционных материалов.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 18 докторов наук, в том числе 10 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, 8 докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» присуждение учёной степени - 19, «против» - 0, «недействительных бюллетеней» - 0.

Председатель
диссертационного совета Д 24.1.145.01
академик

Сергиенко Валентин Иванович

Ученый секретарь диссертационного совета
к.х.н.

Бровкина Ольга Владимировна

08.07.2022 г.