

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Кузьминовой Анны Игоревны на тему «Оптимизация процессов первапорации и нанофльтрации путем создания новых полимерных мембран, модифицированных металлоорганическими каркасными структурами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Мембранные технологии являются важными процессами устойчивого развития, необходимыми для современного общества, в связи с тем, что они являются мало ресурсо- и энергоемкими, а также экологичными. Мембранные процессы являются достойной альтернативой традиционным методам разделения и концентрирования. Развитие мембранных процессов, а также материалов для их проведения, вызывает несомненную актуальность в настоящее время.

Работа А.И. Кузьминовой посвящена разработке мембран со смешанной матрицей для двух мембранных процессов: нанофльтрации и первапорации. Выбор данных методов обусловлен их высокой востребованностью для практического применения, в частности для концентрирования различных аналитов. Первапорация применяется для разделения азеотропных смесей, смесей изомеров, а также смесей близкикопящих и термически неустойчивых низкомолекулярных веществ в различных отраслях промышленности: химической, нефтехимической и биохимической. Нанофльтрация применяется в пищевой, текстильной, металлургической и химической промышленности для очистки воды или органических растворителей от тяжелых металлов, красителей, бактерий, вирусов, растворенных пестицидов и гербицидов. В рамках диссертации были разработаны новые мембраны со смешанной матрицей для данных процессов и оптимизированы их свойства в зависимости от природы полимера для проведения высокоэффективного разделения жидких смесей и концентрирования различных аналитов. Для разработки новых мембран с заданными характеристиками использовали такие полимеры, как полимер с внутренней микропористостью PIM-1, альгинат натрия и поли-м-фениленизофталамид. В качестве модификаторов были использованы металлоорганические каркасные структуры UiO-66, UiO-66(NH₂)-УК, UiO-66(NH₂)-ЭДТА, MIL-125 и MIL-140A. Данная работа является, несомненно, **актуальной** в связи с быстрым развитием мембранных процессов и активным их внедрением в промышленность для снижения энергопотребления и повышения эффективности систем, а также для концентрирования различных аналитов.

Научная новизна заключается в том, что впервые было изучено влияние металлоорганических каркасных структур на физико-химические и транспортные характеристики первапорационных и нанофльтрационных полимерных мембран на основе полученных композитов.

Диссертация состоит из введения, пяти глав (литературного обзора, экспериментальной части, изучения нанофльтрационных мембран, изучения

первапорационных мембран, концентрирования реальных смесей), выводов и списка литературы (275 источников).

В литературном обзоре подробно описываются методы разделения и концентрирования, мембранные процессы первапорация и нанофильтрация, мембраны со смешанной матрицей полимер/металлорганическая каркасная структура для первапорации и нанофильтрации, а также первапорационные мембраны для дегидратации изопропанола и разделения смеси метанол/толуол и нанофильтрационные мембраны для разделения и концентрирования тяжелых металлов и красителей.

В экспериментальной части представлены основные характеристики применяемых материалов и реактивов, способы получения композитов и мембран на их основе, методы изучения структуры и физико-химических свойств мембран, методики проведения экспериментов по первапорации и нанофильтрации для изучения транспортных свойств разработанных мембран. Здесь следует отметить, что применение широкого спектра современных методов исследования как самих полимерных мембран, так и процессов нанофильтрации и первапорации с применением этих материалов обеспечивает достоверность полученных результатов.

Третья глава посвящена изучению нанофильтрационных мембран на основе полимера с внутренней микропористостью PIM-1, модифицированных двумя различными металлорганическими каркасными структурами MIL-125 и MIL-140A. Структура и физико-химические свойства мембран были изучены с помощью ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и изучения углов смачивания водой. Транспортные свойства разработанных мембран были изучены в процессе нанофильтрации как чистых растворителей (воды и этанола), так и модельных растворов тяжелых металлов в воде и пищевых красителей в этаноле. Было отмечено увеличение проницаемости для модифицированных мембран по отношению к воде (на ~21% для мембраны, модифицированной MIL-125, и на ~73% для мембраны, модифицированной MIL-140A), этанолу (на ~28% для мембраны, модифицированной MIL-125, и на ~80% для мембраны, модифицированной MIL-140A), раствору альфаазурина (E133) (на ~7% для мембраны, модифицированной MIL-125, и на ~37% для мембраны, модифицированной MIL-140A) и красителю желтый «солнечный закат» (E129) в этаноле (на ~17% для мембраны, модифицированной MIL-125, и на ~44% для мембраны, модифицированной MIL-140A), а также к растворам, содержащим ионы меди (Cu^{2+}) и смесь ионов тяжелых металлов (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}), но, в то же время, незначительное уменьшение коэффициентов задержания красителей и ионов тяжелых металлов.

В четвертой главе представлены результаты по изучению первапорационных мембран на основе альгината натрия и поли-м-фениленизофталамида, модифицированных тремя металлорганическими каркасными структурами UiO-66, UiO-66(NH_2)-УК, UiO-66(NH_2)-ЭДТА. Структура и физико-химические свойства мембран были изучены с помощью ИК-спектроскопии, ядерного магнитного резонанса, сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, термогравиметрического анализа,

рентгеновской дифракции, изучения степени набухания и углов смачивания водой. Транспортные свойства мембран на основе альгината натрия были изучены при разделении смеси вода/изопропанол. Лучшие транспортные свойства отмечены для сшитой композиционной мембраны из альгината натрия, модифицированной 15 масс.% $UiO-66$, удельная производительность которой в $\sim 2,9$ раза выше, чем у несшитой диффузионной мембраны на основе альгината натрия, а содержание воды в пермеате 99,99 масс.% при разделении смеси вода/изопропанол (30/70 масс.%). Транспортные свойства мембран на основе поли-м-фениленизофталамида были изучены при разделении смеси метанол/толуол. Более значимые изменения транспортных характеристик были получены для композиционной мембраны, содержащей 15 масс.% $UiO-66(NH_2)$ -ЭДТА: было отмечено увеличение удельной производительности в $\sim 4,7$ раза по сравнению с диффузионной немодифицированной мембраной из поли-м-фениленизофталамида и содержание метанола в пермеате 95,8 масс.% в процессе первапорационного разделения смеси метанол/толуол (72/28 масс.%).

Пятая глава посвящена концентрированию ионов тяжелых металлов и красителей из реальных смесей с помощью разработанных наночистотных мембран. Лучшие транспортные свойства, как и в случае с модельными растворами, были отмечены при введении 20 масс.% MIL-140A: увеличение проницаемости неочищенной сточной воды, содержащей ионы тяжелых металлов (Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) в $\sim 1,4$ раза и раствора карамели, содержащего пищевые красители E110, E129 и E133 в $\sim 3,6$ раза по сравнению с немодифицированной композиционной мембраной PIM-1/УПМ-20.

Практическая значимость результатов, полученных в диссертационной работе А.И. Кузьминовой, определяется тем, что разработанные автором мембраны со смешанной матрицей на основе композитов полимер/металлорганическая каркасная структура превосходят по комплексу транспортных свойств известные коммерческие аналоги. Это дало возможность опубликовать 3 статьи в ведущих рецензируемых международных изданиях и представить результаты диссертации на 11 международных и всероссийских конференциях.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. Несмотря на ряд очень интересных результатов, в частности, одновременное увеличение производительности и селективности разделения при введении пористых наполнителей, некоторые положения о новизне работы представлены в достаточно обобщенных формулировках.
2. Весьма дискуссионным является заявление диссертантки на странице 19, что «физико-химические свойства исходной смеси не влияют на процесс». Стоит отметить, что физико-химические свойства разделяемой смеси, включая равновесие жидкость-пар, давление насыщенных паров, сродство к материалу мембраны, также играют определяющую роль в процессе первапорации.

3. Диссертантка указывает, что в непористых мембранах разделение компонентов смесей происходит за счет свободного объема в полимерной пленке. Вероятнее всего, здесь речь шла о селективности диффузии компонентов, при этом селективность сорбции компонентов (другими словами, разность сродства компонентов к материалу мембраны) может оказывать существенную роль на результирующие значения проницаемости и селективности разделения компонентов.
4. Раздел 1.3 в основном посвящен обзору работ по применению материала альгината натрия для дегидратации изопропанола, поэтому корректнее было бы указать в заключении этого подраздела, что был проведен литературный обзор мембран на основе этого материала.
5. В главе 3 изучалось влияние наполнителей на нанофильтрационные свойства композиционных мембран. На странице 60 указано, что «толщина селективного слоя композиционных мембран составляла $5 \pm 0,2$ мкм». При этом анализ представленных срезов композиционных мембран на Рисунке 16 и масштабной шкалы показывает, что толщина верхнего слоя варьировалась в диапазоне 3,9-4,7 мкм. В этой связи возникает вопрос – учитывался ли как-то эффект затекания полимерного раствора в поры подложки. Насколько толщина наносимого слоя из PIM-1 была воспроизводима от образца к образцу. С учетом варьирования толщины селективного слоя для разных составов представляется целесообразным нормировать значение удельной производительности на толщину верхнего слоя.
6. Согласно уравнениям (8) и (9), приведенных в разделе 2.5.6., в работе измерялось равновесное изменение веса образцов при контакте с соответствующей исследуемой жидкостью, но не параметр равновесного набухания мембран, что подразумевает измерение изменений геометрических размеров образцов. Поэтому увеличение значения сорбции (не степени набухания) для наполненных образцов по сравнению с исходным альгинатом натрия (Таблица 10) может объясняться увеличением доли свободного объема композитного материала за счет введения пористых частиц MOF.
7. Стоит отметить ряд неточностей в использовании терминов. Так, например, определение термина «первапорация» на странице 17 представляется достаточно обобщенным, так как процесс нанофильтрации (баромембранный процесс без фазового перехода) также могут применяться сплошные полимерные мембраны, а движущей силой также является градиент химического потенциала через мембрану. Стоит обратить внимание на корректность использования словосочетания «производительный ресурс».
8. При описании ИК-спектров (Рисунки 14, 24, 39) не было проведено отнесение и интерпретация всех наблюдаемых полос поглощения. Так же не указана методика регистрации ИК-спектров и толщина изучаемых пленок в экспериментальной части диссертационной работы.

Указанные замечания не оказывают влияния на положительную оценку диссертации, которая представляет собой успешно выполненное исследование.

Диссертация Кузьминовой Анны Игоревны на тему «Оптимизация процессов первапорации и нанофильтрации путем создания новых полимерных мембран, модифицированных металлоорганическими каркасными структурами» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Кузьминова Анна Игоревна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.2. Аналитическая химия (химические науки). Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета,

Заместитель директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), заведующий лаборатории полимерных мембран, доктор химических наук (02.00.13 Нефтехимия, 05.17.18 Мембраны и мембранная технология)



Волков Алексей Владимирович
avolkov@ips.ac.ru
тел. (495) 647-59-27 (доб. 293)

Дата 21 марта 2022 г.

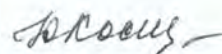
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, дом 29
Электронная почта: tips@ips.ac.ru; director@ips.ac.ru
Web-страница: <http://www.ips.ac.ru/>

Подпись

зам. директора, д.х.н. А.В.Волкова заверяю

Ученый секретарь ИНХС РАН, д.х.н., доцент



Ю.В. Костина