

## ОТЗЫВ

официального оппонента доктора химических наук, профессора Дегтева Михаила Ивановича на диссертацию Катаева Алексея Владимировича «Физико-химические, экстракционные и комплексообразующие свойства функционализированных трет-карбоновых кислот Versatic», представленную в диссертационный совет Д.212.285.23 при ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

**1. Актуальность темы диссертации.** Диссертационная работа Катаева А.В. посвящена получению и изучению физико-химических свойств трет-карбоновых кислот Versatic, их гидразидных и амидных производных для практического применения в гидрометаллургических процессах меди (II), никеля (II), кобальта.

Трудно не согласиться с соискателем в том, что установление взаимосвязи между строением гидразидных и амидных производных трет-карбоновых кислот и их физико-химическими, экстракционными и комплексообразующими свойствами является необходимой и актуальной научной задачей для глубокой очистки сточных вод от ионов цветных металлов.

Объекты исследования – шесть новых производных трет-карбоновой кислоты Versatic 10 – гидразид; N',N'-диметилгидразид; 1,2-диацилгидразид; амид; N',N'-диэтил- и N',N'-дибутиламид, предназначенные для экстракции и флотации их комплексных соединений с ионами Cu (II), Co (II), Ni (II), Zn (II) из водных модельных растворов и реальных растворов сернокислого выщелачивания окисленной никелевой руды. Несмотря на большое число разработанных способов и методов жидкостной экстракции, позволяющих вовлекать в переработку некондиционные руды, отвалы, сточные воды, актуальной остается разработка новых способов, обеспечивающих улучшение качества выделяемых продуктов.

**2. Анализ содержания диссертации.** Работа изложена на 140 страницах и состоит из введения, семи глав, заключения (итоги выполненного исследования), списка литературы (118 источников), содержит 43 рисунка, 32 таблицы, приложения (пропись №301-14-266-2015 на проведение опытных работ по получению трет-карбоновых кислот C<sub>15</sub> – C<sub>19</sub> из тяжелого остатка неокислот C<sub>10</sub> – C<sub>19</sub> в Пермском филиале ФГУП «РНЦ «Прикладная химия»). Структура работы построена четко и логично. Следует отметить необходимость и достаточность представленного в диссертации материала.

В первой главе (Трет-карбоновых кислоты (неокислоты) и их функционализированные производные. Получение, свойства и применение – обзор литературы) приведены сведения о получении трет-карбоновых кислот в промышленных масштабах несколькими методами: реакция Коха; метод В.А. Рыбакова и др., а также первые сведения о применении указанных кислот на примере неопентановой (CAS 75-98-9) и неодекановой кислот.

Производные неопентановой кислоты применяются в приготовлении фармпрепаратов, в качестве инициаторов радикальной полимеризации винилхлорида или этилена, клеев и связующих, оптических материалов. Еще больше спектр применения у неодекановой кислоты.

Следует отметить их широкое применение в экстракции катионов металлов, включая двух-, трех- и четырехвалентные катионы. Например, сведения об использовании Versatic 10 в экстракции Co, Ni и Cu из аммиачных растворов. Возможности разделения кобальта и никеля, меди и железа, кадмия и цинка, РЗЭ. В то же время указаны их недостатки, связанные с потерей реагентов в водной среде при экстракции (до ~ 25 %), низкая селективность, зависимость степени извлечения от равновесных значений pH, что ставит Versatic 10 неконкурентоспособным реагентом. Для устранения указанных недостатков автор предлагает варианты модификации вышеуказанных реагентов на основе производных гидразина, а именно – получение третичных  $\alpha$ -разветвленных карбоновых кислот с гидразидной группой атомов (-C(=O)NHN=), а также амидов. Исследование физико-химических свойств новых реагентов, определяющих пригодность последних для селективной экстракции кобальта, никеля и меди позволит расширить ассортимент отечественных реагентов для цветной гидрометаллургии и, в первую очередь, для никеля.

Во второй главе (приборы, реактивы и методики исследования) приведены марки современного и дорогостоящего оборудования, применяемого в исследовании: Фурье-спектрометр IFS-6b (Bruker, Германия); спектрометр MERCURY plus 300 (Varian, США) для регистрации спектров ЯМР  $^1\text{H}$  в  $\text{CDCl}_3$ ; Agilent Technologies 6890N/5975B для снятия хромато-масс спектров; спектрофотометр СФ-2000 для снятия УФ-спектров; кондуктометр ОК-102/1 (Венгрия); элементный анализатор CHNS-932 (LECO Corporation, США); AAC SOLAAR с пламенной атомизацией (Thermo Fisher Scientific, США); микроволновая печь MARS 6 для разложения проб и др. Приведенное оборудование подчеркивает правильность и надежность полученных результатов в диссертационном исследовании. Подробно описаны реактивы с указанием марки и методики исследований, включая синтез реагентов, а также определение основного вещества в реагентах кондуктометрическим и потенциометрическим титрованием, определение кислотного и эфирного числа кислот Versatic, растворимости этих кислот, констант кислотной диссоциации. Проводили оценку

устойчивости полученных соединений к гидролизу, подробно описана методика вольтамперометрии для изучения электрохимических свойств органических соединений, а также методика изучения распределения экстракционных равновесий, определение состава экстрагируемых комплексов никеля с гидразидом кислоты Versatic 10 методами изомолярных серий и насыщения и кондуктометрическим титрованием комплекса Ni с ДАГ и, наконец, методика флотации медно-никелевой руды Кольской ГМК, отработка условий реэкстракции ионов металлов из органической фазы с ГД 1519.

Третья глава работы посвящена очистке кубового остатка при производстве кислот Versatic 1019. Наряду с кислотами, характерными для исследуемого образца, имеются соединения сильно отличающиеся от основных кислот, например, эфирным числом, что не позволяет их применять для последующей функционализации Versatic 1019. В связи с этим Катаев А.В. провел большую и трудоемкую работу по очистке экстрагента или сырья для его производства. Для этих целей автор использовал три метода. Первый из них – вакуумная ректификация. Им было выделено 4 объединенных фракции, каждая из которых содержит 3-4 узких фракции. Таким образом, автор отделил фракции  $C_{15} - C_{19}$  с выходом 42 % от низкомолекулярных кислот. Это убедительно доказано хроматограммами фракций Versatic 1019 (Рис. 3.2). Несмотря на это метод сложен технологически, энергозатратен, а полученные фракции содержат до 20 % соединений, заметно растворимых в воде. Второй вариант подготовки Versatic 1019 заключается в полном омылении последнего NaOH с последующим выделением кислот 6 моль/л раствором HCl и многократной промывкой водой в присутствии гексана. В результате получен продукт (выход 70 %) с кислотным числом ~ 170 мг КОН/г. Недостатком метода является большой объем промывных вод (12 объемов на 1 объем Versatic 1019). Наконец третий метод включает отгонку низших кислот и щелочное омыление. Кислотное число полученного продукта составляло 211 мг КОН/г. Однако по показателю уноса кислот с водой образец хуже полученного по второму варианту.

Из всех способов предпочтительнее второй, однако он предполагает использование пожароопасного гексана, который автор предложил заменить на керосин. По этому способу им была наработана опытная партия (18 кг) керосинового раствора трет-карбоновых кислот. Важной стадией в описанных способах является промывка органической фазы кислот водой.

Сведения о растворимости, кислотно-основных свойствах, распределении между фазами, устойчивости к гидролизу и окислению 1,2-диацилгидразида кислоты Versatic 10 представлены в IV главе диссертации. Показано, что реагент плохо растворим в воде и водных растворах HCl, KOH, NH<sub>4</sub>OH (0,1 М). В сильноокислых средах 1,2-ДАГ кислоты

Versatic 10 протонируется, устойчив к гидролизу и окислению в кислых и щелочных средах. Получены сведения об экстракции ионов Cu (II), Fe (III), Zn, Co (II), Ni (II) в зависимости от pH среды. Железо (III) гидролизуется при  $pH > 3,5$ , остальные катионы (Co, Ni, Zn) – при  $pH = 6,5-11,0$ . При этом непонятно их выделение в виде гидроксидов, когда все они образуют устойчивые аммиакаты.

Состав комплексов установлен физико-химическими методами, включая методы изомолярных серий, насыщения, элементный анализ препаративно выделенного комплекса. Строение комплексов установлено методами ИК-,  $^1H$  ЯМР-спектроскопии. Рассчитаны значения ПР комплексов Cu с ДАГ и константы экстракции внутрикомплексного соединения  $[Cu(HL)_2]_{(o)}$  ( $\lg K_{ex} = 0,15 \pm 0,4$ ).

В пятой главе представлены физико-химические свойства амидов кислоты Versatic 10. В качестве реагентов были исследованы амид кислоты Versatic 10 (АМД), N',N'-диэтиламид кислоты Versatic 10 (ДЭА) и N',N'-дибутиламид кислоты Versatic 10 (ДБА). Исследования проводили по схеме, описанной в IV-ой главе. Увеличение длины углеводородных радикалов-заместителей в аминогруппе ведет к ослаблению основных свойств АМД, что может препятствовать комплексообразованию исследуемых амидов с ионами металлов.

Действительно, диссертант не получил положительных результатов об экстракции меди, кобальта и цинка из аммиачных растворов. Экстракция металлоанионов ( $ReO_4^-$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ) из растворов HCl (1,0–4; 5,0 моль/л),  $H_2SO_4$  (1,0–2,0; 4,0 моль/л) также не превышает 1,1–3,79 % (HCl) и 6,5 % ( $H_2SO_4$ )/

Исследованы флотационные свойства амидов кислоты Versatic 10. Установлено, что реагенты обладают поверхностно-активными и флотационными свойствами, что позволяет использовать их в качестве собирателей при обогащении некоторых руд.

По указанной выше (главы 4, 5) схеме исследованы физико-химические свойства гидразида кислоты Versatic 10 (ГД) и N',N'-диметилгидразида кислоты Versatic 10 (ДМГ). Оба реагента обладают слабыми амфотерными свойствами, малорастворимы в воде и 1M  $H_2SO_4$ , лучше в 1M аммиаке. ГД как кислота сильнее, чем ДМГ, а как основание – наоборот, чуть слабее. Определены значения  $pK_{a1}$ ,  $pK_{a2}$ . ГД и ДМГ малопригодны для многократных циклов экстракции-реэкстракции вследствие значительных потерь (17,5 %) в водной фазе за одну промывку. Гидразиды устойчивы к окислению при переходе от щелочных к кислым средам. С ДМГ возможно извлечение меди, никеля и кобальта из слабокислых ( $pH > 5-6$ ) и аммиачных растворов, что Катаев А.В. предлагает использовать для разделения меди и кобальта ( $\beta_{Cu/Co} = 1650$ ), меди и никеля ( $\beta_{Cu/Ni} = 282$ ) в зависимости от

pH среды. На рис. 6, 7 показано преимущественное извлечение никеля реагентом ГД по сравнению с железом (III).

Диссертант подробно исследовал комплекс меди с ДМГ и ГД и комплекс никеля с ДГ. Найдено соотношение  $\text{Cu}:\text{ГД} = 1:3$  и  $\text{Cu}:\text{ДМГ} = 1:2$ , а также  $\text{Ni}:\text{ГД} = 1:3$ . Выделены медные комплексы с обоими реагентами из водно-спиртовых растворов. Их индивидуальность подтверждена элементным анализом и методом ионного обмена. Комплекс  $\text{Cu}$  с ГД – катионный, а с ДМГ – электронейтральный. ИК-спектрами показано, что аммиак в состав комплекса не входит. Для комплекса никеля с ГД в кислой среде рассчитана константа экстракции  $\lg K_{\text{ex}} = 11,11 \pm 0,10$ ; для меди с ДМГ в аммиачной среде  $\lg K_{\text{ex}} = 0,54 \pm 0,12$ .

**3. Практическая значимость работы** показана в седьмой главе и состоит в применении гидразида Versatic 1519 для экстракции никеля на реальном технологическом растворе перколяционного выщелачивания руды Серовского месторождения (Свердловская обл.).

Полученные растворы Катаев А.В. сравнил с известным реагентом, применяемым для этих целей – бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфоновой кислотой (Цианекс 301). Приведена принципиальная схема извлечения никеля экстракцией ГД 1519 из растворов выщелачивания. Схема позволяет избежать дополнительных стадий сорбции и осаждения сопутствующих элементов, имеет преимущества на стадии реэкстракции и селективно извлекает  $\text{Ni}$  (II) и  $\text{Co}$  (II) за одну стадию на 98 и 86 % соответственно.

**4. Новизна** диссертационной работы заключается в совокупности данных фундаментального характера о распределении ионов металлов с ранее не изученными реагентами; о закономерностях экстракции ионов меди, цинка, железа, кобальта, никеля. Достижением автора является установление состава комплексов, расчет констант экстракции. Все экспериментальные данные получены соискателем впервые.

**5. Реализация и апробация работы.** По теме диссертации опубликовано 17 работ, в том числе 6 статей в научных изданиях, включенных в перечень ВАК, 11 работ – статьи в сборниках материалов научных трудов, тезисы и материалы докладов на международных и всероссийских конференциях.

**6. Обоснованность и достоверность научных положений и выводов** базируется на применении современных инструментальных методов. Все зависимости, научные положения, выводы и рекомендации обоснованы и подтверждены экспериментальными исследованиями. Диссертация выполнена на высоком современном уровне.

Результаты работы апробированы в докладах на научно-технических конференциях.

Автореферат и выводы соответствуют основному содержанию диссертации и отражают основные результаты исследований. Диссертационная работа и автореферат оформлены в соответствии требованиями ВАК.

### Замечания и вопросы по диссертации и автореферату

1. В основе списка литературы находятся источники прежних лет издания, не приведены поисковые системы, по которым подготовлен обзор литературы;
2. Не следовало применять словосочетание «определение содержания»; термин флотоэкстракция неприемлем, поскольку это относится к флотации; ионная флотация для концентрирования; на стр. 50 и в оглавлении есть слово «пердподготовки». Термин «третья фаза» предполагает наличие жидкой «третьей фазы», применяемой в химическом анализе, уместнее было использовать термин «твердая фаза»;
3. Излишне подробно приведено описание методик и работы на приборах (главы 2 и 3). Стр. 87 повторяется дважды;
4. Много глав в диссертации. Можно было объединить 3 и 4 главы, 6 и 7.
5. На стр. 70, рис. 4, б и по тексту работы «при pH 6,5 – 11,0) наблюдается образование третьих фаз, что связано в выделением их гидроксидов». Надо ли это понимать как выпадение осадков?
6. Как рассчитывали значения коэффициентов распределения, а затем коэффициентов разделения, если при экстракции были осадки?
7. Чем объясняется уменьшение степени извлечения Cu (II), Zn, Co и Ni при pH  $\geq 10$ ?
8. Какова природа влияния  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  на  $E_{\text{Me}}$ , % из аммиачных растворов?
9. Почему комплекс Cu (II) с ГД в кислой среде имеет голубую окраску, характерную для аммиаката и экстрагируется таким же при концентрации аммиака 5–6 моль/л?

Сделанные замечания, а также встречающиеся в диссертации и автореферате опечатки не имеют принципиального характера и не снижают положительной ее оценки.

Универсальный и фундаментальный характер результатов, полученных в диссертационной работе Катаев Алексея Владимировича, позволяет применять их в курсе физической и аналитической химии высших учебных заведений (технологические, технические вузы, классические университеты), практические разработки могут быть использованы производственными лабораториями.

По актуальности изученной проблемы, научной новизне, практической и теоретической значимости полученных результатов, их достоверности и обоснованности выводов работа Катаева Алексея Владимировича соответствует требованиям п.9 «Положения о по-

рядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присвоения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

**Дегтев Михаил Иванович**

д-р хим. наук по специальности

02.00.04 – Физическая химия, профессор,


Заведующий кафедрой аналитической химии

ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»,

614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Тел. (342) 239-62-22; anchem@psu.ru

30.09.2016 г.

 Дегтев М.И.

Ва. И. У. заверяю  
старь совета  
