

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Катаева Алексея Владимировича «Физико-химические, экстракционные и
комплексообразующие свойства функционализированных трет-карбоновых
кислот Versatic», представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Изучение процессов комплексообразования ионов металлов с органическими лигандами представляет большой интерес для методов жидкостной экстракции, которые с успехом могли бы решать многие ресурсосберегающие, экономические и экологические задачи в металлургической промышленности. Однако на сегодняшний день остается актуальной проблема целенаправленного поиска реагентов для гетерофазных методов разделения веществ, которые обладали бы требуемыми значениями селективности, межфазного распределения. Причем эту проблему следует решать по нескольким направлениям. Первое направление касается синтеза самих веществ-экстрагентов, расширения выбора подходящих функциональных групп, изучения свойств реагентов при изменении органической матрицы и зависимости «состав – структура – свойство». Такие исследования дают возможность количественного прогнозирования важнейших свойств соединений и расширяют знания о влиянии их строения на характер взаимодействия в процессах экстракции.

Второе направление является уже более технологическим, поскольку на основе изученных механизмов комплексообразования, устойчивости экстрагентов к гидролизу и емкости органической фазы по металлу возможна выработка практических рекомендаций для селективного извлечения цветных металлов в гидрOMETаллургических процессах, что позволит решить проблему переработки накопленных за многие годы техногенных отходов цветной металлургии, содержание целевых металлов в которых сопоставимо с их содержанием в перерабатываемых рудах.

В связи с этим, тема диссертационной работы Катаева Алексея Владимировича, посвященной получению реагентов с гидразидной группой атомов $C(O)NHN$ на основе третичных α -разветвленных карбоновых кислот, исследованию их физико-химических и комплексообразующих свойств, определяющих их пригодность как экстрагентов, а также условий селективного извлечения цветных металлов, вне сомнений, актуальна и востребована для внедрения в виде технологических решений на предприятиях горнодобывающего комплекса.

Результаты, полученные в диссертационной работе Катаева А.В., обладают научной новизной, так как расширяют представления о взаимосвязи строения органических лигандов с функционально-активной гидразидной группой атомов и их физико-химическими и комплексообразующими свойствами по отношению к ионам металлов, а также поведением в гетерогенных процессах выделения и разделения элементов. Кроме того данная работа предоставляет большой объем экспериментальных данных о методах синтеза и физико-химических свойствах новых фракций кислот, выделенных из Versatic 1019 со средним числом атомов углерода от 10 до 19, и новых производных кислоты Versatic 10, а именно растворимости, константах ионизации, кислотно-основных свойствах, коэффициентах межфазного распределения, химической устойчивости.

В диссертации впервые установлены оптимальные условия экстракции и комплексообразования производных функционализированных трет-карбоновых кислот Versatic с ионами цветных металлов и показано, что гидразид и $N'N'$ -диметилгидразид селективны к ионам $Cu(II)$ и $Ni(II)$, а 1,2-диацилгидразин к ионам $Cu(II)$. Причем отмечено, что гидразид извлекает ионы $Cu(II)$ и $Ni(II)$ из растворов с $pH > 2$ по координационному механизму в виде катионных хелатных комплексов состава $[M(ГД)_3]SO_4$, а $N'N'$ -диметилгидразид и 1,2-диацилгидразин извлекают ионы $Cu(II)$ из растворов с $pH > 4-5$ по катионообменному механизму в виде электронейтральных внутримолекулярных соединений состава $[Cu(II)]:[Реагент] = 1:2$.

На основании полученных данных автором предложена эффективная схема прямой экстракции ионов никеля из раствора кучного выщелачивания окисленной никелевой руды с помощью гидразида Versatic фракции C15-C19 (ГД 1519), получение которого также представлено в работе в виде разработанной технологической схемы. Хотелось бы отметить, что предлагаемый экстрагент ГД 1519 не уступает используемому в настоящее время Цианекс 301 по селективности, превосходит его по легкости регенерации и имеет очевидные преимущества в химической устойчивости и более «мягких» условиях применения.

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов и обоснованность выводов, сделанных на их основе, обусловлены использованием современного сертифицированного исследовательского оборудования, грамотной интерпретацией полученных экспериментальных данных по условиям экстракции ионов Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) с исследуемыми производными функционализированных трет-карбоновых кислот Versatic.

Практическая значимость выполненной диссертационной работы выражается в нескольких технологических решениях, реализация которых позволит решить проблему ресурсосбережения и охраны окружающей среды. Так, разработанная технология предподготовки кубового остатка производства неодекановой кислоты (Versatic 1019) направлена на получение целевой фракции трет-карбоновых кислот C15-C19, на основе которой синтезирован гидразид, обеспечивающий селективное извлечение ионов никеля и кобальта. Апробированная технология переработки растворов выщелачивания окисленных никелевых руд путем извлечения никеля экстракцией с ГД 1519 (селективно в одну ступень на 98%) позволяет избежать (в сравнении с процессом Goro) дополнительных стадий сорбции и осаждения сопутствующих элементов.

Полученные результаты могут быть широко применены на предприятиях металлургической, горнодобывающей, химической промышленности для очистки (обезвреживания) сточных вод и переработки некондиционных

руд, отвалов (техногенных образований). Результаты диссертационной работы могут быть использованы в научных организациях при изучении экстракционных и комплексообразующих свойств производных трет-карбоновых кислот и для разработки способов селективного извлечения ценных для промышленности металлов, а также в высших учебных заведениях химико-технологического профиля при создании лекционных и практических курсов по физической химии и методам инженерной защиты окружающей среды.

Диссертационная работа написана грамотно, четко структурирована, оформлена в соответствии со стандартами на текстовую документацию. Материал изложен последовательно и хорошо иллюстрирован. Выводы и основные положения работы научно обоснованы. Ссылки на литературу приведены с учетом последних достижений в области физико-химических и комплексообразующих свойств органических экстрагентов, их применения в процессах гидрометаллургии для селективного извлечения металлов. Поставленная цель и связанные с ней задачи соискателем достигнуты. Тема диссертации соответствует заявленной научной специальности 02.00.04 – Физическая химия. Основные результаты диссертационной работы в полной мере отражены в 17 публикациях, в том числе в 6 статьях в реферируемых российских научных изданиях, рекомендуемых ВАК, а также прошли апробацию на 5 научных всероссийских и международных конференциях, что также подтверждает достоверность полученных автором результатов.

Автореферат по содержанию и качеству соответствует тексту диссертации. Автореферат дает полное представление о вкладе автора, новизне и значимости результатов.

При ознакомлении с диссертационной работой возникли следующие вопросы и замечания:

1. Поскольку темой работы являлось изучение физико-химические свойств шести новых производных кислоты Versatic 10, то оправданно было бы представление и методики синтеза и характеристик полученных соединений (выход продукта по реакции, данные элементного анализа, результаты

определения хроматографической чистоты и т.п.) не в Главе 2 «Приборы, реактивы и методики исследования», а в отдельной главе, посвященной синтезу и установлению состава и строения новых соединений.

2. При обсуждении предполагаемой структуры синтезированного соединения ДАГ-Cu(II) приводится ссылка на стерические препятствия, создаваемыми разветвленным алкильным радикалом. Однако конкретного примера подобного эффекта (в случае аналогов обсуждаемых соединений) не представлено.

3. Обсуждая разные формы (корректнее было бы использовать «структуры») металлокомплексных соединений при комплексообразовании 1,2-диацилгидразинов нормального и разветвленного строения с ионами меди (стр. 75-76), следовало бы привести данные $\lambda_{\text{макс}}$ и для исходных лигандов.

4. При описании экстракции меди(II) в аммиачной среде с помощью реагента ДАГ приведена следующая фраза: «Медь извлекается в виде комплекса $\text{Cu}(\text{HL})_2$ с выделением протонов, которые взаимодействует с молекулами аммиака, образуя ионы аммония». Была ли возможность при этом установить какие-либо изменения pH среды или концентраций компонентов?

5. Какую практическую значимость может иметь различие в составе и строении медных комплексов ГД и ДМГ (например, с учетом их устойчивости)?

6. Чем объясняется отсутствие данных по установлению структуры никелевых комплексов гидразида кислоты Versatic 10 (есть только данные по составу), в то время как для медьсодержащих соединений ГД проведено достаточно подробное исследование с помощью различных физико-химических методов и приборов?

Указанные замечания не затрагивают основных положений новизны и практической значимости выполненной работы и не снижают ее ценности. Диссертация Катаева Алексей Владимировича «Физико-химические, экстракционные и комплексообразующие свойства функционализированных трет-карбоновых кислот Versatic» является законченной научно-

квалификационной работой, в которой содержится решение задач по изучению влияния природы алкильных радикалов трет-карбоновых кислот Versatic на физико-химические, экстракционные и комплексообразующие свойства их производных, исследованию гетерофазного равновесия впервые полученных реагентов с ионами Cu(II), Ni(II), Co(II), имеющего существенное значение для развития физической химии, что соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» в редакции, утвержденной постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Катаев Алексей Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент,
доктор химических наук, специальность 02.00.01
«Неорганическая химия», доцент,
заведующий кафедрой физико-химической технологии
защиты биосферы
ФГБОУ ВО «Уральский государственный
лесотехнический университет»

И.Г. Первова

03 октября 2016 г.

620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, д. 37
Тел.: (343) 262-96-50, e-mail: biosphera@usfeu.ru

Подпись Перовой И.Г. за
Ученый секретарь ФГБОУ
лесотехнический университет
кандидат технических наук

ответственный

С.Г. Сапегина