

ОТЗЫВ

официального оппонента

**на диссертационную работу Алифхановой Латифы Махир кызы
на тему «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ
БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫХ
ПОЛИАМИНОСТИРОЛАХ И ПОЛИАЛЛИЛАМИНАХ»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.4. Физическая химия**

Актуальность избранной темы

Сорбционные методы в настоящее время широко используются при решении многих практических задач – очистка стоков промышленных предприятий, извлечение ценных компонентов из сырья и техногенных отходов, совершенствование методов аналитического контроля и т.п. Вследствие этого, разработка новых сорбентов, направленных на решение конкретных задач, и исследование их функциональных характеристик является достаточно широким направлением современной химии. В этой связи, защищаемая работа, посвященная проведению комплексных исследований физико-химических закономерностей сорбции ряда сульфоэтилированных аминополимеров относительно благородных металлов, представляется весьма актуальной.

Обоснованность выбора методов исследования

Используемые диссертантом методы исследований являются вполне современными и выбраны в полном соответствии с поставленными задачами. Было использовано поверенное, современное научное оборудование, в частности, анализатор Micromeritics Tristar II 3020 (параметры пористой структуры и величины удельной поверхности), анализатор фирмы «Perkin Elmer» (элементный анализ синтезированных аминополимеров на содержание C, H, N, S), дериватограф TGA/DSC 1 фирмы "Mettler Toledo" (термический анализ сорбентов), сканирующий электронный микроскоп Inspect F (анализ поверхности), спектрометры Solaar M6 и iCAP 6500 Duo фирмы «Thermo Scientific» (определение концентрации ионов металлов в растворе).

Достоверность полученных данных

Экспериментальные данные, полученные в результате выполнения работы, получены с использованием современных методов исследований с привлечением

современного поверенного оборудования, хорошо согласуются между собой. Все это позволяет считать полученные результаты достоверными.

Научная новизна результатов

Диссертационная работа, безусловно, обладает научной новизной. В ней впервые:

1. Проведены систематические исследования сульфозетилованных полиаминоэтиленоксида и полиаллиламина с различными степенями модификации, как перспективных материалов, которые могут быть использованы в качестве эффективных сорбентов ряда благородных металлов.
2. Определены константы кислотной ионизации аминогрупп в составе сульфозетилованных полиаминоэтиленоксида и полиаллиламина, выявлено влияние полимерной матрицы на кислотно-основные свойства сорбентов.
3. Установлены оптимальные условия для максимального извлечения ионов серебра (I), палладия (II), платины (IV) и золота (III), а также условия, обеспечивающие максимальную селективность извлечения того или иного иона.
4. Определены условия эффективной десорбции сорбированных ионов.

Обоснованность физических моделей и математического аппарата

Полученные результаты были обработаны с помощью современных моделей, применяемых для описания процессов сорбции, в частности, это модели Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха-Петерсона и многие другие.

Обоснованность и достоверность научных положений работы, выводов и заключений автора сомнений не вызывают, поскольку проведено системное многоэтапное исследование свойств сульфозетилованных полиаминоэтиленоксида и полиаллиламинов с разными степенями модификации и анализ возможностей их применения в качестве сорбентов благородных металлов. Полученные результаты хорошо воспроизводятся коррелируют между собой. Сделанные выводы соответствуют полученным в работе результатам.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта очевидна и заключается в следующем. Установлено, что сульфозетилованные

полиаминоستيрылы и сульфэтилированные полиаллиламинаы являются эффективными и селективными сорбентами ряда металлов, в том числе, благородных металлов. Получена фундаментальная информация, касающаяся условий селективного концентрирования, а также, количественных характеристик сорбции – емкости, скорости сорбции, селективности и т.п.

Результаты работы могут быть использованы при разработке технологий извлечения благородных металлов из рудного или техногенного сырья, а также при разработке методик количественного химического анализа.

Наличие внутреннего единства в работе

Диссертационная работа Алифхановой Латифы Махир кызы имеет логичную внутреннюю структуру, состоит из введения, пяти глав, заключения. Текст диссертации изложен на 130 страницах, включает 211 ссылок на литературу, 31 рисунок, 43 таблицы. Во введении кратко изложены основные отличительные особенности работы – актуальность, научная новизна, практическая ценность и т.п. Первая глава традиционно посвящена обзору литературных данных. Отмечены особенности сорбции благородных металлов, проведен анализ имеющихся сорбентов, в первую очередь, органических, обсуждена имеющаяся информация о селективности используемых сорбентов. Проведен подробный анализ существующих моделей, применяемых для описания процессов сорбции. На основе проведенного анализа сформулирована основная цель диссертационного исследования - выявление физико-химических закономерностей сорбции ионов благородных металлов на сульфэтилированных полиаминостиролах и полиаллиламинах из различных систем, и определен круг решаемых задач. Во второй главе диссертации описаны методики получения используемых в работе сорбционных материалов - сульфэтилированных полиаминостиролах и полиаллиламинах, полученных в Институте органического синтеза УрО РАН. Установлен химический состав исследуемых материалов, характеристики поверхности, показано, что материалы не являются пористыми. Изложены методики приготовления растворов. Описаны приборы, которые были использованы в работе и методики сорбционных экспериментов и количественного определения содержания исследуемых металлов. Третья глава посвящена исследованиям фундаментальных характеристик исследуемых сорбционных материалов. Изучены константы кислотной ионизации, степени набухания, определены статические и динамические обменные емкости по отношению к гидроксид-ионам. Показано, что степень набухания составляет

3-4 недели. Четвертая глава посвящена исследованиям сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов из многокомпонентных растворов сульфэтилированными аминополимерами. Изучена сорбция ионов меди (II), серебра (I), кадмия (II), никеля (II), цинка (II), кобальта (II), стронция (II) кальция (II), магния (II), бария (II) сульфэтилированными полиаминоستيрами с различными степенями модификации. Установлено, что ионы серебра (I) хорошо сорбируются аммиачно-ацетатном буферном растворе в интервале pH 5.5–7.5. Остальные ионы сорбируются в минимальной степени и не оказывают мешающего влияния, за исключением ионов меди (II). Селективность и сорбционная емкость улучшается с ростом степени модификации. При использовании аммиачного буферного раствора селективность относительно ионов серебра существенно ухудшается. Проведена математическая обработка изотерм сорбции ионов серебра (I), меди (II), никеля (II), кобальта (II), кадмия (II), цинка (II) и магния (II) сульфэтилированным полиаминостиром различной степени модификации различными моделями. Показано, что наилучшее соответствие между экспериментальными и теоретическими данными наблюдается для модели Ленгмюра – Фрейндлиха для всех ионов металлов, что, вероятно, указывает на реализацию механизма мономолекулярной сорбции. Показана возможность десорбции сорбированных ионов меди и серебра азотной кислотой. Это обстоятельство позволяет рассчитывать на возможность многократного использования сорбентов в реальных процессах. Пятая глава посвящена исследованиям сорбции ионов платиновых металлов и золота сульфэтилированными аминополимерами. Были подобраны наиболее эффективные сорбенты и оптимизированы условия сорбции платины (IV), палладия (II) и золота (III) из индивидуальных растворов, при которых степень извлечения того или иного иона может приближаться к 100%. Затем была исследована селективность сорбции хлоридных комплексов данных ионов металлов из бинарных растворов палладий (II) – платина (IV) и палладий (II) – золото (III). Затем была изучена сорбция благородных металлов из многокомпонентных растворов, содержащих значительное количество ионов переходных металлов (цинк (II), медь (II), никель (II), кобальт (II), кадмий (II) и т. п.), т.е., приближенных к реальным объектам. Показано, что кислая среда способна подавить извлечение переходных металлов, но при этом, сорбция благородных металлов сохраняется. Проведены исследования кинетики сорбции и обработка полученных данных в рамках различных моделей. Проведены исследования десорбции сорбированных благородных металлов, найден оптимальный реагент, обеспечивающий высокую степень десорбции. В Заключение кратко сформулированы

полученные в работе основные результаты, которые показывают, что поставленные цели работы автором достигнуты.

Автореферат. Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации, ее основным положениям, идеям и выводам.

Апробация работы.

Результаты диссертационной работы Алифхановой Латифы Махир кызы многократно докладывались и обсуждались на профильных Всероссийских и Международных конференциях, в том числе, на ведущем химическом форуме - XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии. Основные результаты работы опубликованы в 13 работах, в том числе, в 6 статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных ВАК и аттестационным советом УрФУ и рецензируемых базами данных Web of Science и Scopus. Среди этих статей одна входит в первый квартиль и одна во второй квартиль по данным Scimago. Данные работы полно и адекватно отражают сущность выполненных исследований и разработок и, таким образом, результаты проведенных исследований в полной мере представлены научной общественности.

Соответствие работы научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия в следующих пунктах:

3. Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях.

12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Оформление диссертации и автореферата

В целом, материал диссертации и автореферата оформлен грамотно, ясно и четко.

По работе возникли следующие ***вопросы и замечания***:

1. Стр. 16. в качестве примера сорбционных свойств приведены свойства сорбентов на основе аллиламина в отношении ионов Zn, Cu, и т.д. но не приведены данные о возможности адсорбции благородных металлов. Такие работы уже проводились?

2. Стр. 46, рис.24. Судя по снимкам, материал сорбента не пористый, частицы 30-50 мкм. Не говорит ли это об очень низкой удельной площади поверхности? Почему использовали именно такую фракцию? Материал набухает при адсорбции или работает только поверхность?
3. Стр. 52. Методика проведения динамической сорбции. Какая линейная скорость подачи раствора через патрон? Как подавали раствор, при помощи насоса или как-то по-другому? И что такое раствор элюента?.
4. Стр. 80, рис.4.8. Почему при меньшей скорости подачи раствора, емкость меньше, как такое возможно?
5. Стр. 89. табл.4.18, не указана степень концентрирования. Удастся сконцентрировать ионы после десорбции? Почему данные по десорбции не приведены в виде выходных кривых десорбции? Характер кривых, многое говорит о характере взаимодействия сорбент сорбат.
6. Стр. 89. Чем обоснован выбор азотной кислоты, как десорбирующего агента? Какой механизм десорбции? Нельзя говорить о многократности использования сорбента, без проверки нескольких циклов сорбции десорбции. Есть ли уверенность в том, что под действием азотной кислоты материал сорбента не деградирует?
7. Не совсем понятно, почему серебро рассматривали отдельно и особенно пристально в отличии от золота платины и палладия. Также не совсем понятно, почему не рассмотрены другие металлы платиновой группы, например, иридий и родий. Хотя в названии как будто заявлены все благородные металлы.
8. . Каким образом были выбраны так называемые "сопутствующие ионы", сорбцию которых сравнивали с целевыми? Эти элементы действительно присутствуют в реальных рудах драгоценных металлов и могут представлять проблему при химическом анализе? При изучении сорбции металлов, которые образуют комплексные хлоридсодержащие анионы, почему не было проведено сравнение, например, с железом (III) и галлием (III), которые тоже образуют такие анионы?
9. Для полной характеристики новых сорбентов необходимо оценить физико-химические параметры адсорбции и провести исследования адсорбции в зависимости от температуры.

Приведенные замечания не затрагивают научного существа работы и не снижают ценности представленной диссертации.

Общее заключение

Диссертационная работа соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия и полностью удовлетворяет требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, то есть представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена важная для развития физической химии научная задача: установлены физико-химические закономерности сорбции ионов благородных металлов на сульфозтилированных полиаминостиролах и полиаллиламинах из многокомпонентных растворов.

Считаю, что автор диссертации, Алифханова Латифа Махир кызы, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Шуняев Константин Юрьевич,

Д.х.н., профессор, г.н.с. лаборатории аналитической химии

Института металлургии УрО РАН.

Адрес: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

Тел. +7 922 605 46 47,

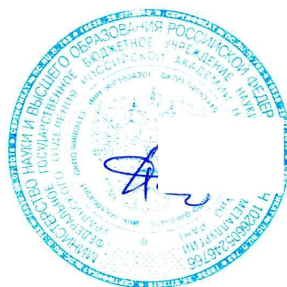
k_shun@mail.ru

15.06.2022

Подпись К.Ю. Шуняева заверяю

Ученый секретарь ИМЕТ УрО РАН

к.х.н.



A handwritten signature in blue ink, consisting of stylized letters, likely "A.V.", positioned above the official stamp.

Долматов А.В.