

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки «Институт
элементоорганических соединений
им А.Н. Несмеянова Российской
академии наук» (ИНЭОС РАН),

член-корр. РАН, д.х.н.



Трифонов А.А.

2023 г.

Отзыв ведущей организации

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Институт элементоорганических соединений им А.Н. Несмеянова
Российской академии наук» (ИНЭОС РАН)

на диссертацию Юдаева Павла Александровича
«Полимерные сорбенты металлов на основе поливинилового спирта и
фосфазенсодержащего экстрагента», представленную на соискание ученой
степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7
Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Палладий находит широкое применение в различных областях науки и техники – катализе, электронике, водородной энергетике, ювелирном деле и других. Мировой спрос на палладий возрастает, но содержание этого элемента в природных месторождениях крайне низкое и не может в полной мере удовлетворить современные потребности в металле. Поэтому поиск методов извлечения палладия из промышленных отходов и вторичных ресурсов, таких как отходы электрического и электронного оборудования, является перспективным направлением исследований.

Экстракция, благодаря высокой производительности, экономичности, быстроте и технологической простоте, является одним из основных методов извлечения палладия из вторичного сырья. Однако используемые при этом промышленные фосфорорганические экстрагенты обладают высокой токсичностью. В отличие от коммерческих фосфорорганических соединений арилоксициклофосфазены нетоксичны и извлекают палладий с большей эффективностью, что обусловлено их полидентатностью и способностью образовывать хелатные комплексы.

Другим недостатком жидкостной экстракции металлов является необходимость применения токсичных и легковоспламеняющихся органических растворителей и образование третьей фазы в процессе извлечения. Экологически безопасной альтернативой жидкостной экстракции является сорбция палладия полимерными сорбентами.

В диссертационной работе Юдаева Павла Александровича предложен метод получения полимерного экологичного сорбента на основе поливинилового спирта и нового полидентатного фосфазенсодержащего экстрагента, который позволяет извлекать палладий из выщелачивающих растворов с высокими эффективностью и селективностью, что свидетельствует об актуальности темы научно-квалификационной работы.

Диссертация Юдаева Павла Александровича изложена на 105 страницах и содержит 41 рисунок, 28 схем, 13 таблиц и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и списка литературных источников.

Во введении диссертант приводит актуальность, научную новизну, практическую значимость работы, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, методы исследования, благодарности соавторам работы.

Литературный обзор состоит из раздела, посвященного сорбции тяжелых металлов с помощью полимерных сорбентов, и разделов, посвященных наиболее известным жидким фосфорсодержащим экстрагентам

металлов, анализу их достоинств и недостатков для применения в экстракционных процессах. В литературном обзоре описаны работы по фосфорсодержащим экстрагентам металлов, аминофосфонатам, фосфазенам, а также полимерным сорбентам на основе производных хитозана и поливинилового спирта.

Раздел «Обсуждение результатов» состоит из четырех глав. В первой главе изложены результаты исследования гелей на основе поливинилового спирта, сшитого различными реагентами и выбраны оптимальные условия для получения однородных гранул, во второй главе – рассмотрен синтез арилоксициклофосфазенов, содержащих азометиновые и аминофосфонатные группы, в третьей главе – приведено описание метода получения кислотостойкого карбонильного железа, в четвертой главе – описаны методики получения, магнитные и сорбционные свойства магнитных сорбентов. Данный раздел хорошо структурирован, порядок изложения логичен. В разделе подробно описаны полученные результаты, дано подробное объяснение выбора исходных реагентов.

В разделе «Экспериментальная часть» представлены характеристики исходных веществ, методики синтезов, методы анализа. Автор подробно описывает оборудование для анализа – ЯМР-спектрометр, масс-спектрометры, энергодисперсионный спектрометр, вибрационный магнитометр. В том числе приведена подробная методология микробиологического исследования токсичности экстрагента, что является достоинством работы.

Раздел «Заключение» состоит из семи пунктов и подробно описывает основные результаты, полученные в диссертационной работе.

Научная новизна диссертации заключается в следующем:

1. Радикальной сополимеризацией диметакрилата триэтиленгликоля и льняного масла получен устойчивый к соляной кислоте капсулированный порошок мелкодисперсного карбонильного железа;

2. Присоединением диэтилфосфита к азометиновым группам арилоксициклофосфазена в присутствии п-толуолсульфокислоты получен ранее неописанный арилоксициклофосфазен с шестью α -аминофосфонатными группами, который может быть использован в исследовании экстракции металлов из почвы, так как не оказывал ингибирующего влияния на почвенную микрофлору;

3. Установлено, что магнитные полимерные сорбенты на основе кислотостойкого карбонильного железа, поливинилового спирта и модифицированные арилоксициклофосфазеном (экстрагентом), обладают достаточными для применения в сорбционных процессах водопоглощением (64 %) и намагниченностью насыщения ($13,75 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$);

4. Выявлено, что полимерные сорбенты, содержащие 12,5 мас. % экстрагента (по отношению к массе поливинилового спирта), селективно извлекают палладий (II) из 0,25 молярного солянокислого водного раствора с эффективностью 57 % за один цикл и 89 % за два цикла сорбции-десорбции в присутствии меди (II).

Результаты диссертационной работы Юдаева Павла Александровича, несомненно, имеют **практическую значимость**, состоящую в следующем:

1. Разработан способ получения кислотостойкого карбонильного железа с использованием экологически безопасных и дешевых реагентов – льняного масла и диметакрилата триэтиленгликоля суспензионной радикальной сополимеризацией на поверхности частиц железа (Патент РФ № 2734552).

2. Полученные магнитные полимерные сорбенты, содержащие арилоксициклотрифосфазен (экстрагент), экологически безопасны и обладают высокой эффективностью и селективностью по отношению к палладию (II) в присутствии меди (II). Применение сорбентов позволит избежать использования токсичных и легковоспламеняющихся органических растворителей в жидкостных экстракционных процессах.

Достоверность научных положений и выводов диссертационной работы Юдаева Павла Александровича подтверждаются значительным

объемом взаимно согласующихся аналитических спектральных данных, полученных с помощью современного оборудования и признанных методик исследования свойств материалов и веществ.

Полученные в ходе работы результаты не противоречат данным современной научной литературы. Кроме того, работа была апробирована на международных и российских научно-практических конференциях. По теме диссертации опубликовано 4 работы в журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science. Получен 1 патент на изобретение.

Сформулированные в диссертационной работе **рекомендации к практическому применению результатов** – оригинальны и могут быть использованы на российских предприятиях по переработке отходов печатных плат с целью получения палладия, что позволит восполнить его дефицит. Полученный сорбент в дальнейшем может быть апробирован на заводе «Аурус» корпорации Экополис. В дальнейшем рекомендуется продолжение исследования с целью расширения областей применения полученного полимерного сорбента и разработки технологической схемы синтеза фосфазенсодержащего экстрагента.

По работе Юдаева Павла Александровича имеются следующие **замечания:**

1. В работе максимальная эффективность сорбции палладия (II) разработанным сорбентом из хлоридных сред за два цикла сорбции-десорбции составила 89%. Как автор планирует добиваться дальнейшего увеличения полноты извлечения палладия? Для сравнения полученного сорбента с коммерческими фосфорсодержащими ионообменными смолами было бы корректно оперировать термином статической сорбционной емкости, выраженной в мг палладия на грамм сорбента, и построить зависимость сорбционной емкости от концентрации палладия при постоянной концентрации соляной кислоты.

2. В работе имеются фразы, требующие дополнительных объяснений. Например, соискатель пишет: «При более высокой температуре наблюдалось образование аморфной стеклообразной массы и последующее её пожелтение, что обусловлено протеканием побочных реакций». К ним относятся, например, внутримолекулярное и межмолекулярное сшивание с участием двойных связей аллильной или азометиновой групп». Следовало бы привести схемы указанных побочных реакций.

3. Диссертант не указывает интегральные интенсивности на спектрах ЯМР полученных арилоксициклофосфазенов ни в разделе «Обсуждение результатов», ни в экспериментальной части в методиках синтеза, что важно для более полной интерпретации спектров и идентификации полученных соединений. Также следовало бы провести элементный анализ полученного арилоксициклотрифосфазена, содержащего аминоfosфонатные группы.

Перечисленные замечания относятся к частным вопросам, затрагиваемым в диссертации, и не могут повлиять на положительную оценку ее результатов, выводов и сформулированных положений в целом.

По тематике, методам исследования диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения в части п.2 «Синтез олигомеров, в том числе мономеров, связь их строения и реакционной способности. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм» и п.4 «Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия».

По совокупности актуальности, научной новизны и практической значимости диссертационная работа Юдаева Павла Александровича на тему «Полимерные сорбенты металлов на основе поливинилового спирта и фосфазенсодержащего экстрагента» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи в отрасли разработки методов и подходов, позволяющих получать высокоэффективные и селективные полимерные сорбенты металлов, а

также диссертационная работа соответствует «Положению о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом ректора №1523ст от 17.09.2021, а ее автор, Юдаев Павел Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения.

Отзыв заслушан, обсужден и одобрен на заседании Лаборатории гетероцепных полимеров ИНЭОС РАН 10 апреля 2023, протокол № 3.

Отзыв составил:

главный научный сотрудник

Лаборатории гетероцепных полимеров

ИНЭОС РАН,

доктор химических наук, профессор

Валерий Александрович Васнев

Подпись главного научного сотрудника Лаборатории гетероцепных полимеров, доктора химических наук, профессора Валерия Александровича Васнева

удостоверяю



Ученый секретарь ИНЭОС РАН,
кандидат химических наук

Елена Николаевна Гулакова

Адрес: 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

Тел: +7(499) 135 – 92 -02

e-mail: vasnev@ineos.ac.ru