

REVIEW

of thesis for a PhD degree by Yskak Laila on the theme «Development of polymer systems and structures highly selective to cerium and lanthanum ions» presented for the degree of Doctor of Philosophy (PhD) in the speciality 6D060600- «Chemistry»

The purpose of the dissertation work done by L.K. Yskak is the creation of polymer systems that are highly selective to ions of cerium and lanthanum.

Currently, the polymers are widely used in technologies for the extraction of target metal ions is mainly represented by various ion exchange resins. However, ion exchangers have a number of significant disadvantages. Firstly, ion exchangers are aimed at extracting one ion (while product solutions usually contain several valuable components), i.e. for each specific ion, a specific ion exchanger is needed. Secondly, the regeneration of ion exchange resins is a rather laborious process. In the Republic of Kazakhstan, uranium is mainly extracted from industrial solutions using ion-exchange resins, while the product solution contains other valuable ions (for example, industrial solutions of NAC Kazatomprom JSC contain 17 ions of rare earth elements: cerium, dysprosium, yttrium, scandium, etc.), goes to stock. Intergel systems based on sparsely crosslinked acidic and basic polymeric hydrogels are also a class of polymers with selectivity to low molecular weight ions. Intergel systems suggest a mechanism for the remote interaction of hydrogels, as a result of which their mutual activation occurs and macromolecules eventually pass into a highly ionized state. In this case, significant changes occur in the electrochemical, volumetric, gravimetric, and sorption properties of the initial polymer hydrogels. One of the most important parameters of intergel systems is the ability to control their reactivity with respect to various ions. Individual polymer hydrogels of polyacrylic acid (PAA), polymethacrylic acid (PMAA), poly-4-vinyl pyridine (P4VP), poly-2-methyl-5-vinyl pyridine have a low degree of extraction of lanthanum ions (about 65%). In intergel systems, there are ratios of hydrogels at which the maximum ionization of polymer structures occurs. At these ratios, the maximum extraction of lanthanum ions by intergel systems occurs. The results obtained can be used to create a technology for the selective extraction of rare earth ions.

The candidate chose lanthanum, cerium, and salts as the object of study. The dissertation includes an introduction; an analytical review of the literature; a methodical part; an experimental part; general conclusions and a bibliography. The introduction substantiates the relevance of the research topic and outlines the structure of the dissertation and the theoretical and practical value of the work. The first chapter analyzes the applications described in the literature, distribution in nature, physical and chemical properties, and technologies for obtaining such rare earth metals as cerium and lanthanum, and also studies the interactions of integral systems for their extraction. The second chapter describes the initial materials for experiments, research methods and analysis describes the effect of remote interaction of hydrogels, and their synthesis, and also provides a description of anion exchangers and cation exchangers. The third chapter describes the creation of intergel systems with high selectivity for lanthanum and cerium ions.

The following outcomes were obtained as a result of the conducted researches:

- synthesized and studied the physicochemical properties of PAA, PEI, P4VP, Amberlite IR120, KU-2-8 and AV-17-8 hydrogels;
- the degree of extraction of lanthanum and cerium ions by individual polymeric hydrogels PAA, PEI, P4VP, Amberlite IR120, KU-2-8 and AV-17-8, the degree of binding of the polymer chain and the effective dynamic exchange capacity of individual hydrogels PAA, PEI, P4VP, Amberlite IR120, KU-2-8 and AV-17-8 with respect to lanthanum and cerium ions;
- the phenomenon of mutual activation of polymer hydrogels PAA, PEI, P4VP, Amberlite IR120, KU-2-8 and AV-17-8 in intergel systems gPAA-gP4VP, gPMAA-gP4VP, gPAA-gPEI, Amberlite IR120-AB-17-8, KU-2-8 - AV-17-8. The ratios of hydrogels at which the polymers are in a highly ionized state are determined;
- the degree of extraction of lanthanum and cerium ions of the intergel systems gPAA-gP4VP, gPMAA-gP4VP, gPAA-gPEI, Amberlite IR120-AV-17-8, KU-2-8 - AV-17-8, the degree of binding of the polymer chain and effective dynamic exchange capacity of intergel systems gPAA-gP4VP, gPMAA-gP4VP, gPAA-gPEI, Amberlite IR120-AV-17-8, KU-2-8 - AV-17-8 with respect to lanthanum and cerium ions. The ratios of hydrogels at which the maximum extraction of lanthanum and cerium ions occurs are determined;

- complexes of polymeric hydrogels PAA, PEI, P4VP, Amberlite IR120, KU-2-8 and AV-17-8 with lanthanum and cerium ions were studied. It has been shown by IR spectroscopy that lanthanum and cerium ions are adsorbed by polymeric hydrogels;

- the polymers with molecular imprints for the extraction of lanthanum ions are synthesized.

Having studied the dissertation work of the candidate, we can conclude that the author has successfully coped with the tasks of the study, where the reliability and validity of the results can be determined by the analytical and statistical information used, published by well-known scientific organizations and publications, both domestic and foreign.

In the process of the work, Yskak L.K. proved to be a responsible, proactive and diligent employee, based on the results of the experimental work, summarized and drew up scientific articles and reports. She is able to work with scientific literature, owns the methods of electronic search. She fully completed the curriculum, and successfully passed the state exams.

I believe that the dissertation work "Development of polymer systems and structures highly selective to cerium and lanthanum ions" in terms of relevance, scientific novelty, and theoretical and practical significance of the obtained results meets the requirements of the section "Rules for awarding academic degrees" of the Committee for Quality Assurance in Education and Science of the Ministry of Education and science of the Republic of Kazakhstan, and its author Yskak Laila deserves to be awarded the degree of Doctor of Philosophy (PhD) in the speciality "6D060600-Chemistry".

Reviewer:

**Lviv Polytechnic National University
Department of Chemical Technology
of Plastics Processing
Head of Department
Doctor of technical sciences, Professor**



The signature of Prof. Levytskyi V. V.
In Lviv, on 09.16.2022
By Vice-Rector for Scientific Research
Lviv Polytechnic National University
Demidov

«6D060600 – Химия» мамандығы бойынша Философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін ұсынылған «Церий және лантан иондары үшін жоғары селективті полимерлік жүйелер мен құрылымдарды құру» тақырыбындағы Ысқақ Ләйла Кинязқызының диссертациясына

ІШКІР

Ысқақ Ләйла Кинязқызының диссертациялық жұмысының мақсаты церий мен лантан иондарына жоғары селективті полимерлік жүйелер мен құрылымдарды құру болып табылады.

Қазіргі уақытта металл иондарын алу технологиясында кеңінен қолданылатын полимерлер класы негізінен әртүрлі ион алмасу шайырлары болып табылады. Алайда, ион алмастырғыштардың бірқатар маңызды кемшіліктері бар. Біріншіден, иониттер бір ионды алуға бағытталған (әдетте бұндай ерітінділерде бірнеше құнды компоненттер болады), яғни әрбір белгілі бір ион үшін белгілі бір ионит қажет. Екіншіден, ион алмасу шайырларының регенерациясы өте көп уақытты қажет ететін процесс. Қазақстан Республикасында негізінен өнеркәсіптік ерітінділерден ион алмастырғыш шайырлардың көмегімен уран өндіріледі, бұл ретте құрамында басқа да бағалы иондар бар өнеркәсіптік ерітінділер (мысалы, «Қазатомөнеркәсіп» ҰАК АҚ-ның өнеркәсіптік ерітінділерінде сирек жер элементтерінің 17 ионы бар: церий, диспрозий, иттрий, скандий және т.б.) ерітіндіде қалып қояды. Қышқылдық және негізгі сипаттағы сирек торланған полимерлерге негізделген гельдік жүйелер де төмен молекулалы иондарға селективтілігі бар полимерлер класы болып табылады. Интергельдік жүйелер қашықтықтан өзара әрекеттесуге қатысады, нәтижесінде олардың өзара активтенуі және макромолекулалар белсенді күйге өтеді. Бұл жағдайда бастапқы полимер құрылымдарының электрохимиялық, көлемдік - гравиметриялық және сорбциялық қасиеттерінде айтарлықтай өзгерістер орын алады. Интергельдік жүйелердің маңызды қасиеттерінің бірі-олардың әртүрлі иондарға қатысты реакцияға қабілеттілігін басқару мүмкіндігі. Полиакрил қышқылының (ПАК), полиметакрил қышқылының (ПМАК), поли-4-винилпиридиннің (П4ВП), поли-2 - метил-5-винилпиридиннің жеке полимерлі гидрогельдері лантан иондарын алудың төмен деңгейіне ие (шамамен 65%). Интергельдік жүйелерде полимер құрылымдарының максималды иондалуы болатын гидрогельдік қатынастар бар. Бұл қатынастарда лантан иондарының гельдік жүйелермен максималды байланысуы жүреді. Алынған нәтижелер сирек жер элементтерінің иондарын іріктеп алу технологиясын жасау үшін пайдаланылуы мүмкін.

Зерттеу нысаны ретінде ізденуші лантан, церий, сондай-ақ олардың тұздарын таңдады. Диссертация төмендегі бөлімдерді қамтиды: кіріспе; әдеби шолу; тәжірибелік бөлім; нәтижелер және оларды талдау, әдебиеттер тізімі. Кіріспеде зерттеу тақырыбының өзектілігі, диссертацияның құрылымы, жұмыстың теориялық және практикалық құндылығы көрсетілген. Бірінші тарауда әдебиетте сипатталған қолдану, табиғатта таралу, физика-химиялық

қасиеттері, церий және лантан сирек жер металдарын алу технологиялары талданды, сонымен қатар оларды алу үшін интергельдік жүйелердің өзара әрекеттесуі зерттелді. Екінші тарауда эксперименттерге арналған бастапқы материалдар, зерттеу әдістері мен талдау сипатталған, гидрогельдердің қашықтықтан өзара әрекеттесуінің әсері, олардың синтезі сипатталған, аниониттер мен катиониттердің сипаттамасы келтірілген. Үшінші тарауда лантан мен церий иондарына жоғары селективтілігі бар интергельдік жүйелердің құрылуы сипатталған. Жұмысты орындау нәтижесінде келесі нәтижелер алынды:

- гПАҚ-гП4ВП, гПМАҚ-гП4ВП, гПАҚ-гПЭИ, КУ2-8-АВ-17-8, Amberlite IR120-АВ-17 интергельдік жүйелердегі ПАҚ, ПМАҚ, П4ВП, ПЭИ, КУ2-8, АВ-17-8, Amberlite IR120, АВ-17-8 полимерлі гидрогельдердің өзара белсендірену құбылысы зерттелді;
- Церий және лантан иондарының бөліп алу дәрежесі, полимерлік тізбектің байланысу дәрежесі және церий, лантан иондарына қатысты ПАҚ, ПМАҚ, П4ВП, ПЭИ, Amberlite IR120 гидрогельдері және ионалмастырғыш шайырлар (КУ2-8-АВ-17-8) көмегімен құрылған интергельдік жүйелердің тиімді динамикалық алмасу сыйымдылығы полимерлі тізбектің байланысу дәрежесі, көлемдік сыйымдылық, белсендірілген және белсендірмеген гидрогельдердің бөліп алу дәрежесі зерттелді. Церий және лантан иондарының максималды сорбция жүретін гидрогельдердің қатынасы зерттелді;
- Лантан иондарын сіңіруге арналған молекулалық таңбалы полимерлер синтезделіп, зерттелді;
- Индуктивті байланысқан плазмалық атомды-эмиссиялық спектроскопия әдісімен сорбция кезіндегі церий және лантан иондарының мөлшері зерттелді;
- ПАҚ, П4ВП, ПМАҚ, ПЭИ, АВ 17-8, КУ 2-8 көмегімен құрылған интергельдік жүйелер церий және лантан тұздары ерітінділерінде алынған нәтижелердің негізінде сорбцияға дейінгі және кейінгі жеке-жеке гидрогельдердің жағдайы физико-химиялық зерттеу әдісі ИҚ-спектроскопия көмегімен дәлелденді.

Ізденушінің диссертациялық жұмысын қарай отырып, автор зерттеудің міндеттерін сәтті орындады деген қорытынды жасауға болады, мұнда нәтижелердің сенімділігі мен дұрыстығын белгілі ғылыми ұйымдар мен отандық және шетелдік басылымдар жариялаған аналитикалық және статистикалық ақпаратпен анықтауға болады.

Жұмысты орындау барысында Л. К. Ысқақ өзін ғылыми мақалалар мен есептерді жинақтауға және ресімдеуге қабілетті, жауапты, бастамашыл және орындаушы қызметкер ретінде көрсетті. Ғылыми әдебиеттермен жұмыс істей алады, электронды іздеу әдістерін меңгерді. Ол оқу жоспарын толығымен орындап, мемлекеттік емтихандарды сәтті тапсырды. Алынған нәтижелердің өзектілігі, ғылыми жаңалығы, теориялық және практикалық маңыздылығы бойынша «Церий және лантан иондары үшін жоғары селективті полимерлік жүйелер мен құрылымдарды құру» диссертациялық жұмысы Қазақстан

Республикасы Білім және ғылым министрлігі Білім және ғылым саласындағы сапаны қамтамасыз ету Комитетінің «Ғылыми дәрежелер беру қағидалары» бөлімінің талаптарына сәйкес келеді, ал оның авторы Ысқақ Ләйла Кинязқызы «6D060600-Химия» мамандығы бойынша философия докторы (PhD) ғылыми дәрежесін беруге лайық.

Пікір беруші

«Львов политехника» ұлттық университеті

Химия және химиялық технологиялар институты

Пластмассаны қайта өңдеудің химиялық

технологиясы кафедра меңгерушісі: т.ғ.д., профессор

В.Е.Левицкий

