

ОТЗЫВ

официального оппонента Тойкка Александра Матвеевича, доктора химических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» на диссертационную работу Фиалковского Игоря Сергеевича «Влияние комплексообразования лантаноидов с неорганическими лигандами на экстракционное извлечение и разделение иттрия и лантаноидов карбоновыми кислотами», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Тема диссертационной работы И.С. Фиалковского относится к физической химии процессов разделения. Работа продолжает комплексные исследования, ориентированные на фундаментальные и прикладные задачи экстракционного разделения металлов, проводимые на кафедре физической химии Санкт-Петербургского горного университета.

Актуальность исследования И.С. Фиалковского не вызывает сомнений. Действительно, редкоземельные металлы находят всё большее применение в различных областях науки и технике, включая энергетику, химическую технологию, электронную технику и другие области. Это требует новых ресурсов и новых эффективных методов извлечения РЗЭ и переработки сырья из различных источников. Известно, что наибольшее распространение получили гидрометаллургические способы извлечения и разделения РЗМ. Соответственно, представляется необходимым дальнейшее развитие теоретических и практических методов, ориентированных на анализ физико-химических процессов в жидкой среде, включая методы термодинамического моделирования сложных многокомпонентных систем, образующихся в процессах извлечения и разделения РЗМ.

Диссертационная работа Фиалковского И.С. в полной мере соответствует указанным задачам, её актуальность в конкретном плане определяется проблемами изучения влияния комплексообразования РЗМ с неорганическими лигандами (на примере галогенид-анионов – бромид- и хлорид-анионов) на экстракционное извлечение и разделение иттрия и лантаноидов с помощью олеиновой и нафтенной кислот.

292-9
18.09.20

Научная новизна

Научные положения, сформулированные автором, в достаточной мере раскрывают суть основной цели, заключающейся в развитии физико-химической теории влияния природы неорганического аниона-лиганда на технологические показатели экстракционных процессов. Проблема рассматривается на примере извлечения и разделения иттрия и лантаноидов с использованием карбоновых кислот. Научную новизну работы можно характеризовать следующими наиболее важными результатами:

- получены данные о термодинамических константах устойчивости по первой ступени бромидных комплексов для неодима, самария и церия, методом прямой потенциометрии
- проведен расчет энергий Гиббса образования бромидных комплексов для неодима, самария и церия по полученным экспериментальным данным
- представлены результаты применения методов математического моделирования к литературным и экспериментальным данным с целью получения полного ряда термодинамических констант устойчивости и энергий Гиббса образования бромидных комплексов для всех лантаноидов и иттрия
- установлены зависимости коэффициентов распределения РЗМ при их экстракции олеиновой и нафтеновой кислотой от концентрации хлорид- и бромид-анионов в растворе
- получены данные о распределении равновесных форм существования РЗМ с различными неорганическими лигандами в водных растворах сложного состава

Научная и практическая значимость

К научной значимости диссертационной работы можно отнести получение новых термодинамических данных в области комплексообразования РЗМ в водных растворах, а также разработку методики расчёта констант устойчивости комплексов лантаноидов и иттрия с неорганическими лигандами.

Практическая значимость работы заключается в определении значений оптимальных концентраций бромидных и хлоридных добавок, при которых

наблюдается увеличение показателей разделения РЗМ, что может быть использовано для получения индивидуальных металлов и их соединений. Поэтому добавление галогенид-анионов в водную фазу может быть рекомендовано к использованию в экстракционных системах на предприятиях, специализирующихся на разделении РЗМ.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, обусловлена применением современных физико-химических и химических методов анализа, математических методов обработки данных и термодинамического моделирования, сходимостью теоретических и экспериментальных результатов, большим объемом лабораторных исследований.

По теме диссертации опубликовано 8 печатных работ, в том числе 2 в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, и 2 в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus.

Диссертационная работа изложена грамотным языком с использованием общепринятых терминов и определений, полученные результаты логичны и достаточно аргументированы в тексте работы.

Замечания и рекомендации

С содержанием диссертационной работы связаны следующие замечания и вопросы:

1. В литературном обзоре автор говорит о том, что теоретически возможна экстракция рассматриваемых в работе комплексов типа LnBr^{2+} и LnCl^{2+} в органическую фазу. Однако данный вопрос в дальнейшем недостаточно обсуждается.

2. В диссертационной работе экстракция РЗМ проводится из нитратно-бромидных и нитратно-хлоридных сред, в которых преобладающим анионом в растворе является нитрат-анион, при этом не приведены зависимости коэффициентов распределения и разделения из чисто нитратных сред.

3. При объяснении немонотонных зависимостей коэффициентов распределения от концентрации галогенид-аниона в водной фазе автор указывает на изменение вида образующегося при экстракции комплекса при переходе от легких лантаноидов к тяжелым, однако данные предположения подтверждаются только литературными данными.

4. В разделе, посвященном экстракции приведено достаточно большое количество данных и зависимостей, свидетельствующих о том, что с помощью добавления галогенид-аниона в водную фазу можно влиять на показатели экстракции, однако при этом автор, к сожалению, не предлагает технологию (или перспективные возможности создания технологических методов) разделения металлов внутри ряда лантаноидов.

5. Поскольку исследования связаны только с модельными растворами, не вполне понятно, каким образом на экстракционные процессы будут влиять катионы, обычно мешающие экстракции, такие как Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} .

6. При расчете термодинамических констант устойчивости для всего ряда РЗМ используются только константы устойчивости для бромидных комплексов лантаноидов цериевой группы; в то же время, не представляются результаты для тяжелых редкоземельных элементов.

Высказанные замечания не имеют принципиального значения и не снижают хорошего впечатления от работы в целом.

Диссертационная работа И.С. Фиалковского соответствует паспорту специальности 02.00.04. – Физическая химия по пунктам:

1. «Химическая термодинамика; учение о химическом равновесии; статистическая термодинамика; термохимические реакции; термодинамика поверхностных процессов»;

3. «Теория растворов, межмолекулярные и межфазные взаимодействия».

6. «Физико-химические основы процессов химической технологии».

Таким образом, диссертационная работа Фиалковского Игоря Сергеевича «Влияние комплексообразования лантаноидов с неорганическими лигандами на экстракционное извлечение и разделение иттрия и лантаноидов карбоновыми

кислотами» является законченной научно-квалификационной работой, содержащей научно- и практически значимые результаты как для создания новых экстракционных методик по разделению и извлечению РЗМ, так и для физической химии соединений данных металлов.

Диссертация соответствует критериям п. 2 «Положения о присуждении ученых степеней» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», утвержденного приказом ректора Горного университета от 26.06.2019 № 839 адм., а её автор, Фялковский Игорь Сергеевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 — «Физическая химия».

Доктор химических наук (02.00.04 — физическая химия), профессор, заведующий кафедрой химической термодинамики и кинетики Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»

Александр Матвеевич Тойкка

/ И. Фялковский /

Контактные данные:

тел.+ 7 904 330 4694, e-mail: a.toikka@spbu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом

защита диссертация: 02.00.04 - физическая химия

адрес: ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет»

199034, г. Санкт-Петербург,

Университетская наб., д.7/9

Подпись профессора А.М.Тойкка заверяю:

Личную подпись

начальник отдела кадров

Н.И. Маштепа

