

ОТЗЫВ

официального оппонента, кандидата химических наук, доцента кафедры физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)"

Матузенко Михаила Юрьевича на диссертацию

ФИАЛКОВСКОГО Игоря Сергеевича

на тему «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.

1. Актуальность темы.

Диссертация Фиалковского Игоря Сергеевича «ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЛАНТАНОИДОВ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ НА ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ИТТРИЯ И ЛАНТАНОИДОВ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ» посвящена исследованиям, связанным с извлечением и разделением редкоземельных металлов из растворов сложного состава. Редкоземельные металлы находят применение в гибридных двигателях, различных аккумуляторных батареях, мобильных телефонах, ветряных турбинах, панелях с плоским экраном, компактных флуоресцентных лампах, компьютерах, жестких дисках, катализаторах, сплавах, полировальных порошках, в качестве добавок при варке стекла и т.д. Перед отечественной наукой и промышленностью стоит, в частности, задача обеспечения потребностей в РЗЭ, основанного на собственных природных ресурсах и технологиях.

Целью диссертационного исследования является изучение влияния природы неорганического аниона-лиганда на экстракционные равновесия в системах Ln(III)-катионообменный экстрагент-инертный растворитель. В ходе достижения указанной цели решались задачи определения констант устойчивости и энергии Гиббса образования бромидных комплексов РЗМ, моделирования равновесных составов сложных водно-солевых растворов и процессов комплексообразования в них, а также разработки технических решений, направленных на увеличение фактора разделения лантаноидов при применении метода жидкостной экстракции.

2. Научная новизна и практическая значимость исследований.

В диссертации И.С. Фиалковского представлены результаты, обладающие научной новизной, имеющие практическую значимость: – определены константы устойчивости ряда бромидных комплексов лантаноидов, значения которых отсутствуют в литературе (CeBr^{2+} , SmBr^{2+} , NdBr^{2+}).

- разработан способ расчёта констант устойчивости комплексов лантаноидов с неорганическими анионами-лигандами, позволяющий проводить моделирование равновесного ионномолекулярного состава растворов при отсутствии необходимых сведений в известных базах данных,
- вычислены энергии Гиббса образования для всего ряда бромидных комплексов РЗМ,
- установлено распределение форм существования для РЗМ с различными неорганическими лигандами в растворах сложного водно-солевого состава.
- показано, что немонотонный характер зависимостей коэффициентов распределения и разделения при экстракции РЗМ нафтенной и олеиновой кислотами от концентрации бромид-аниона и хлорид-аниона в растворе связан с изменением формы существования РЗМ в растворе.

3. Обоснованность и достоверность научных положений и выводов.

Обоснованность и достоверность полученных результатов обусловлена применением в исследовании математического аппарата и сопоставлением собственных результатов с литературными данными. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на научных конференциях и семинарах.

4. Краткая характеристика основного содержания диссертации. Диссертация И.С. Фиалковского состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы .

Во введении обоснована актуальность работы, определены цель и решаемые задачи, сформулированы основные защищаемые положения, научная новизна и практическая значимость.

В главе 1 на основании литературных данных представлен обзор первичных и вторичных источников РЗМ, рассмотрены основные термодинамические закономерности комплексообразования РЗМ с неорганическими лигандами; приведены параметры и константы устойчивости аквакомплексов, сульфатных, фосфатных, карбонатных, нитратных, гидроксо-, фторидных, хлоридных и бромидных комплексов. Проведен анализ влияния природы неорганического аниона-лиганда на экстракцию иттрия и лантаноидов, в том числе на разделение РЗМ при их экстракции из растворов сложного водно-солевого состава карбоновыми кислотами, делается вывод о необходимости разрабатывать новые методы, позволяющие увеличивать степень извлечения металлов, как из традиционных, так и из вторичных источников.

При анализе литературных источников было выявлено практически полное отсутствие данных по бромидным комплексам РЗМ, а также способность неорганических лигандов образовывать с катионом РЗМ внешнесферные и внутрисферные комплексы. Различия в тенденциях к комплексообразованию внутри ряда иттрия и лантаноидов могут быть использованы для успешного разделения металлов сначала на группы, а затем на индивидуальные металлы.

Отмечается, что карбоновые кислоты являются широко используемым катионообменным экстрагентом для извлечения металлов методами жидкостной экстракции, причём коэффициенты распределения и степень извлечения иттрия и лантаноидов в процессах жидкостной экстракции карбоновыми кислотами зависит следующих факторов: рН водной фазы, степени диссоциации кислоты, степени димеризации кислоты, показателя кислотности, растворимости металлоорганического комплекса в органической фазе, стерической затрудненности кислоты экстрагента и процессов комплексообразования РЗМ в водной фазе.

В главе 2 описаны методы проведения аналитических исследований, методики испытаний и теоретические представления, лежащие в основе физико-химического описания и анализа экстракционных равновесий. Для определения количества металла, вошедшего в структуру комплекса, и, соответственно, для определения термодинамических констант устойчивости бромидных комплексов использовался метод измерений ЭДС в электролитической ячейке состоящей из ионоселективного кристаллического электрода, и

хлорсеребряного электрода сравнения в присутствии разных соотношений металла и бромид-иона. Эксперимент по экстракции катионов РЗМ из водных растворов олеиновой и нафтенной кислотами проводился на модельных нитратных растворах РЗМ. Разделение органической и водной фаз после экстракции проводился путем центрифугирования, с последующим отбором органической фазы. Концентрация РЗМ в водной фазе определялась при помощи фотометрического и рентгенофлуоресцентного анализа. Концентрацию исходных растворов определяли теми же методами, а также титрованием с ксиленоловым оранжевым в качестве индикатора. Фотометрический метод определения концентрации катионов РЗМ проводился с использованием калибровочного графика зависимости оптической плотности раствора от концентрации трёхзарядного катиона. Для расчета равновесных составов водных фаз при экстракции была предложена термодинамическая модель, основанная на расчетах по методу простых итераций. Расчет распределения по равновесным формам в растворах сложного водно-солевого состава производился путем решения системы уравнений, включающей выражения для ступенчатых констант устойчивости и уравнения материального баланса. Коэффициенты активности рассчитывались по уравнениям Дэвиса и Мейснера. Предложенная модель позволяет производить расчет равновесного состава водных растворов в широком интервале концентраций РЗМ и различных анионов, присутствующих в системе, что может использоваться для объяснения поведения РЗМ в различных экстракционных системах.

В главе 3 приведены результаты экспериментальных исследований и математического моделирования по определению термодинамических констант устойчивости бромидных комплексов $CeBr^{2+}$, $NdBr^{2+}$, $SmBr^{2+}$.

При расчёте термодинамических констант устойчивости учитывались коэффициенты активности ионов, расчет которых выполнен с использованием метода Питцера. Данный подход является существенным достоинством диссертационной работы. Отталкиваясь от метода Бирна и Ли автором были получены коэффициенты уравнения линейной регрессии S и I для различных пар РЗЭ и значения логарифмов констант устойчивости соответствующих комплексов, что является новым способом расчёта констант устойчивости комплексов лантаноидов с **неорганическими** анионами-лигандами. Наиболее достоверные результаты с помощью предложенной модели получены для легких лантаноидов, так как их комплексы с бромом более устойчивы. По полученным величинам, а также по данным имеющимся в литературе, был получен ряд термодинамических констант бромидных комплексов для всех лантаноидов и иттрия. В

ходе расчета было выяснено, что значения, рассчитанные по экспериментальным и литературным данным, находятся в хорошем согласии. Расхождение в значениях логарифмов констант устойчивости, как правило, не превышает несколько процентов. Усредненные значения по термодинамическим константам были использованы для вычисления энергий Гиббса образования бромидных комплексов с иттрием и лантаноидами.

В главе 4 приведены экспериментальные зависимости влияния бромид и хлорид-анионов в водной фазе на степень извлечения и разделения РЗМ олеиновой и нафтеновой кислотами.

Обсуждаются общие закономерности зависимостей коэффициентов распределения и причины отклонения от них в отдельных случаях. Немонотонный характер зависимостей коэффициентов распределения и разделения при экстракции РЗМ нафтеновой и олеиновой кислотами от концентрации бромид-аниона и хлорид-аниона в растворе связан с изменением формы существования РЗМ в растворе и степенью диссоциации карбоновой кислоты (экстрагента).

Для легких РЗМ локальное увеличение значений коэффициентов распределения наблюдается в области соответствующей концентрации 0,4 моль/л по бромид или хлорид аниону. Для тяжелых РЗМ при экстракции нафтеновой кислотой наличие максимума не выявлено.

Зависимость для Се имеет ярко выраженный пик и несколько выпадает из общей закономерности, по-видимому, это вызвано изменением степени окисления катиона Се с +3 на +4.

Извлечение с помощью нафтеновой кислоты происходит лучше, чем олеиновой. Это объясняется большей степенью диссоциации нафтеновой кислоты (pK_d для нафтеновой кислоты 3,9, в то время как для олеиновой 4,95) и меньшей стерической затрудненностью.

Различие в коэффициентах распределения РЗМ в присутствии бромид- или хлорид-аниона позволяет использовать эти соли в процессах разделения РЗМ.

В заключении изложены основные научные и практические результаты работы,

Диссертация представляет собой законченную научно - квалификационную работу, в которой предлагается новое решение актуальной научной задачи по определению термодинамических констант устойчивости бромидных комплексов лантаноидов и иттрия и улучшению показателей извлечения и разделения РЗМ при экстракции карбоновыми кислотами.

Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы и рекомендации:

Полученные в ходе исследования результаты могут быть использованы для включения в справочники термодинамических величин.

По полученным уравнениям линейной регрессии был рассчитан ряд термодинамических констант и энергий Гиббса образования бромидных комплексов для всех лантаноидов и иттрия. Расчет проведен по литературным и собственным экспериментальным данным.

Предложенный метод оценки термодинамических констант устойчивости может быть рекомендован для расчета и оценки устойчивости других комплексов лантаноидов, данные по которым отсутствуют в литературе.

Полученные константы устойчивости бромидных комплексов были использованы для расчета равновесного ионно-молекулярного состава водных фаз в процессах экстракции РЗМ карбоновыми кислотами. Данные результаты могут быть использованы для описания процессов комплексообразования в системах сложного водно-солевого состава.

Получены зависимости коэффициентов распределения от концентрации бромид/хлорид-аниона в водной фазе. Различие в коэффициентах распределения РЗМ в присутствии бромид- или хлорид-аниона позволяет использовать эти соли в процессах разделения РЗМ. Наилучшее разделение происходит с иттербием, фактор разделения между иттербием и остальными металлами остается больше 2,5 на всей области концентраций с большинством металлов, независимо от используемой галогенидной добавки. Таким образом, система, содержащая галогенид-анионы в водной фазе может быть рекомендована к использованию на предприятиях, специализирующихся на разделении РЗМ из водных растворов.

В дальнейшем планируется продолжение работы в рамках НИР, связанных с модернизацией процесса экстракционного разделения редкоземельных металлов карбоновыми кислотами из сред различного анионного состава.

5. Замечания по работе

- В разделе 2.1 Потенциометрия используется некорректный термин «измерение ЭДС». Электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС) является термодинамической величиной, которую в принципе нельзя измерить. Кроме того, ЭДС по определению не может быть отрицательной величиной, как приведено на рисунке 18 и в табл. 16.

На самом деле, с помощью высокоомного вольтметра или потенциометра измеряется разность потенциалов электродов, в данном случае бромселективного и хлорсеребряного. Этот правильный термин автор использует в этом разделе, к сожалению, только один раз.

Электрохимики используют в этом случае еще термин «напряжение разомкнутой цепи», так как измерения производят на приборах с очень высоким электрическим сопротивлением и ток в измеряемой цепи стремится к нулю. Измеряемая разность потенциалов всегда меньше ЭДС. При измерениях для построения градуировочного графика и измерений с рабочими растворами должна быть одинаковая температура, поэтому термостатировать измерительную ячейку нужно. К тому же результаты потенциометрии в дальнейшем использовались при расчете констант равновесия и энергий Гиббса, а при какой температуре приведены эти величины не указано. В таблице 40 приведены средние значения для Энергий Гиббса образования бромидных комплексов с РЗМ. Требуется уточнение, что автор имеет в виду под этим термином и для какой температуры рассчитаны эти значения.

- Приведённые в Табл.20 и Табл.21 бинарные параметры B_0 и C для трех перхлоратов РЗМ и трехзарядных катионов РЗМ различны, а параметры B_1 - совпадают? Они, что искусственно закреплялись или все же варьировались?

-Уравнение (88) отражает линейную взаимозависимость логарифмов констант устойчивости солей 2-х различных РЗМ, а уравнение (89) - сразу 3-х РЗМ. Последнее корреляционное уравнение позиционируется автором, как более точное. Почему это так? Вероятно, представляется возможным также линейно связать и логарифмы констант устойчивости сразу 4-х солей РЗМ, 5-ти и т.д. Насколько устойчива будет подобная корреляция по отношению к входным данным?

- Технические замечания:

- неоднократно в тексте встречаются стилистически неудачные выражения, например, «комплексы имеют большой интерес» (стр.5), « Tm применяется в рентгеновских лучах», «добавка органических комплексов в дизель» и так далее;

- в заголовке табл. 10 неправильные падежи существительных и прилагательных:

- при употреблении символа $\log$ принято писать основание логарифма, а если используется десятичный логарифм, его, как правило, пишут просто lg (именно он приводится в Табл.24);

- встречаются неаккуратные термины, например, на рис. 9 на оси ординат указана проводимость, хотя по приведённым единицам измерения (См/см) это удельная проводимость

6. Общее заключение. Диссертация представляет собой законченную научно - квалификационную работу, в которой предлагается новое решение актуальной научной задачи по определению термодинамических констант устойчивости бромидных комплексов лантаноидов и иттрия и улучшению показателей извлечения и разделения РЗМ при экстракции карбоновыми кислотами.

Основные результаты диссертации опубликованы в 6 научных работах, в том числе в 4 ведущих периодических изданиях. научных статьях в рецензируемых журналах, включенных ВАК в перечень

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, Фиалковский Игорь Сергеевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 — «Физическая химия».

Официальный оппонент, кандидат химических наук (специальность 02.00.04), доцент кафедры физической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)



Матузенко Михаил Юрьевич.

190013, СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, Московский пр. д.26, тел.49-49-367, e-mail: matuzenko@bk.ru

16.09.2020г.

Подпись Матузенко М. Ю. Удостоверен
Начальник отдела кадров

