



Германенко А.В.
2020 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

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

Диссертация Фиалковского Игоря Сергеевича посвящена научному обоснованию и созданию технологических основ экстракционного извлечения и разделение иттрия и лантаноидов карбоновыми кислотами. Автором применен комплексный подход по разработке гидрометаллургического способа извлечения и разделение иттрия и лантаноидов через оценку влияния их комплексообразования с неорганическими лигандами.

Актуальность темы диссертации. Редкоземельные металлы (РЗМ) являются уникальными и востребованными материалами в современных технологиях, однако схожесть их химических свойств затрудняет получение индивидуальных соединений и чистых металлов. Одним из наиболее распространенных и экономически целесообразных способов разделения и извлечения данных металлов является жидкостная экстракция, поэтому совершенствование и создание новых экстракционных способов по разделению и извлечению РЗМ - актуальная задача современной промышленности, решение которой невозможно без полного понимания химических процессов протекающих в водных фазах, которые представляют собой сложные многокомпонентные системы. Как правило, исследования посвященные улучшению показателей экстракции связаны с поиском нового экстрагента или улучшения его свойств за счет добавок в органическую фазу модификаторов или изменения концентрации. Значительно меньшее внимание уделено процессам комплексообразования в водных растворах, хотя наличие сторонних ионов в растворе приводит к изменениям показателей экстракции, за счет связывания ценных компонентов в комплексы.

Анализ литературных данных показал практически полное отсутствие в справочной литературе информации по бромидным комплексам редкоземельных металлов, в то время, как анионы брома наравне с сульфат-, нитрат-, карбонат-, фосфат- и хлорид-анионами могут присутствовать в значительных количествах в перерабатываемых РЗМ-содержащих растворах. Также в литературе отсутствуют данные по влиянию бромид- и хлорид-анионов на разделение металлов редкоземельной группы. Для получения более точного представления о распределении равновесных форм ионов в водной фазе и для раскрытия потенциала галогенидных ионов в качестве добавки, повышающей показатели разделения между РЗМ в процессах жидкостной экстракции, необходимо восполнить недостающие в литературе термодинамические данные.

293 - 9
18.09.20

Также важно отметить, что в связи с неблагоприятной экологической обстановкой в последнее время остро стоит вопрос развития так называемых «зеленых технологий» и отказ от веществ, которые способны навредить окружающей среде. Поэтому к выбору экстрагента необходимо подходить комплексно: учитывая его технологическую эффективность, при минимальных затратах, важно также помнить про экологическую составляющую. В этом отношении карбоновые кислоты в качестве экстрагента значительно превосходят другие популярные экстрагенты, такие как трибутилфосфат (ТБФ), ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК).

Научная новизна. В диссертационной работе методом прямой потенциометрии были установлены термодинамические константы устойчивости бромидных комплексов: CeBr^{2+} , NdBr^{2+} , SmBr^{2+} , по полученным константам были рассчитаны значения энергии Гиббса образования этих комплексов.

Предложен метод экстраполяции констант устойчивости комплексных соединений РЗМ с неорганическими лигандами, основанный на построении уравнений линейной регрессии по выборке известных констант устойчивости лантаноидов и иттрия. С помощью данного метода получены значения констант устойчивости и энергии Гиббса образования для бромидных комплексов иттрия и лантаноидов.

Получены зависимости коэффициентов распределения от концентрации бромид или хлорид аниона в водной фазе в диапазоне концентраций от 0 до 1 моль/л при экстракции олеиновой и нафтеновой кислотами. Выявлены области концентраций, в которых присутствие галогенид-аниона вызывает локальное улучшение показателей экстракции. Так, например, полученные результаты по фактору разделения достигают в некоторых парах РЗМ значений больше 4,5.

Практическая ценность работы.

Полученные в ходе эксперимента, а также с помощью математического моделирования значения термодинамических констант устойчивости и энергии Гиббса образования могут быть использованы для термодинамических расчетов и включены в соответствующие термодинамические базы данных.

Метод оценки термодинамических констант устойчивости, предложенный в диссертационной работе, может быть использован для расчета и оценки устойчивости других комплексов лантаноидов, данные по которым отсутствуют в литературе.

Различие в коэффициентах распределения РЗМ в присутствии бромид или хлорид-аниона позволяет использовать их соли в процессах разделения РЗМ. Определенные оптимальные концентрации галогенид-анионов могут быть использованы для улучшения параметров извлечения и разделения иттрия и лантаноидов методами жидкостной экстракции с применением карбоновых кислот.

Достоверность и обоснованность научных положений, выводов и рекомендации обеспечивается совокупностью экспериментальных и теоретических методов исследований, физико-химических и химических методов изучения состава исходных и равновесных фаз с использованием модельных растворов, применением методов математического моделирования, непротиворечивостью полученных результатов, апробацией основных результатов диссертационной работы в журналах из перечня ВАК и Scopus, а также выступлениями на международных конференциях.

Замечания по диссертационной работе

1. Нет подробного описания выбора оптимальных концентраций олеиновой и нафтеновой кислот. По каким критериям было решено использовать их в концентрации 0,5 моль/л?

2. Автор моделирует процессы в растворах сложного водно-солевого состава, однако при этом все исследования посвященные экстракции проводились на модельных растворах, в которых помимо изучаемого аниона и нитрат-аниона в качестве фона, отсутствовали другие примеси и другие металлы, которые в значительных количествах могут присутствовать в реальных производственных растворах.
3. Почему среди 17 элементов РЗМ экспериментально с помощью метода прямой потенциометрии были определены только три термодинамические константы устойчивости? И по какой причине не были определены стандартные энтальпии и энтропии образования бромидных комплексов.
4. Почему автор не воспользовался методом жидкостной экстракции из перхлоратных сред для определения концентрационных констант устойчивости?
5. Для термодинамических констант и энергий Гиббса образования полученных экспериментально и математически смоделированных необходимо привести значения погрешностей.

Приведенные замечания и неточности не носят принципиального характера и не снижают научно-технической значимости и общего положительного мнения о представленной работе.

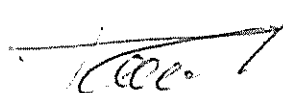
Заключение

Диссертация Фиалковского И.С. на тему «Влияние комплексообразования лантаноидов с неорганическими лигандами на экстракционное извлечение и разделение иттрия и лантаноидов карбоновыми кислотами» является актуальной и законченной научно-квалификационной работой. В целом, работа оставляет положительное впечатление, построена логически последовательно и корректно.

Вынесенные на защиту научные положения раскрыты подробно, полученные результаты новы и достоверны, в ходе экспериментальных исследований получены новые термодинамические данные, представляющие интерес с точки зрения расширения научного знания. Диссертационная работа 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.

Отзыв на диссертацию и автореферат диссертации Фиалковского Игоря Сергеевича, обсужден и утвержден на заседании кафедры Редких металлов и наноматериалов ФТИ УрФУ, протокол от 10.09.2020 № 6.

Председатель заседания,
д-р хим. наук, профессор,
заведующий кафедрой
редких металлов и наноматериалов

 Рычков Владимир Николаевич

Секретарь заседания,
канд. техн. наук,
ассистент кафедры
редких металлов и наноматериалов



Титова Светлана Михайловна

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», УрФУ.
620002

Уральский федеральный округ,

Свердловская область,

Екатеринбург,

ул. Мира, 19,

тел.: +7 (343) 375-45-07

e-mail: rector@urfu.ru