

УТВЕРЖДАЮ:

проректор по науке

Уральского федерального университета
имени первого Президента России Б.Н.Ельцина

В.В.Кружаев

2014



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Пономаревой Марии Александровны «Термодинамические характеристики сорбции анионных комплексов редкоземельных элементов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04- Физическая химия.

Трудно переоценить значение редкоземельных элементов в современной технологии производства высокотехнологичных товаров. Это является причиной динамичного развития редкоземельной отрасли. Однако сложившаяся на сегодняшний день структура мировой редкоземельной промышленности, более 95% которой сосредоточено в Китайской Народной Республике, вряд ли может устраивать основных потребителей РЗМ. Все это привело к тому, что в последние годы значительно возрос интерес к производству этих металлов во многих странах, в т.ч. и в России.

Вместе с тем следует отметить, что существующая в России минерально-сырьевая база РЗМ отличается исключительной сложностью. Для переработки этого сырья необходимы новые высокоэффективные экономически целесообразные технологии. Предлагаемые в настоящее время технологические схемы, как правило, разработаны еще в советское время и не отвечают современным требованиям. Все они сориентированы на экстракционные схемы извлечения и разделения с использованием экстрагентов, разработанных во второй половине прошлого века. Сорбционные способы предполагают использование сульфокатионитов при хроматографическом разделении элементов.

Одним из способов решения указанных задач может быть применение анионитов для извлечения и разделения ионов редкоземельных элементов из сульфатных растворов. Этому вопросу ранее не уделялось должного внима-

ния. Практически нет работ по теоретическому обоснованию этого метода и применению его на практике. Поэтому Работа Пономаревой М.А., посвященная изучению термодинамики сорбции анионных комплексов редкоземельных элементов, несомненно, является **актуальной**.

Содержание и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов и библиографического списка, включающего 110 наименований. Работа изложена на 135 страницах машинописного текста, содержит 53 таблицы и 31 рисунок.

Литературный обзор диссертационной работы, изложенный на 39 страницах, содержит анализ состояния редкоземельной промышленности, в т.ч. использования ионитов в технологии их извлечения. В первой части литературного обзора автор приводит области применения РЗЭ, дает характеристику основных источников РЗЭ и промышленных способов выделения и разделения ионов редкоземельных металлов, включая сорбционные. Вторая значительная часть литературного обзора посвящена термодинамике сорбции редкоземельных металлов на ионитах различного класса. Автором достаточно подробно освещено состояние рассматриваемого вопроса. Литературный обзор содержит значительное количество ссылок на работы российских и зарубежных авторов.

Экспериментальная часть работы содержит подробные сведения об изучаемых объектах, методах и методиках проведения исследований. В работе автором для изучения состава исходных и равновесных фаз используется широкий спектр методов исследования: объемный, комплексометрический, рентгенофлуорисцентный (РФА), рН-метрический, потенциометрический, ионометрический, спектрофотометрический. Обобщение результатов такого набора разносторонних и взаимно дополняющих методов исследования обеспечивает **обоснованность и достоверность** результатов и выводов диссертации.

Основные теоретические результаты диссертационной работы Пономаревой М.А. освещены в 3 главе. В этом разделе работы приведены данные по сорбции церия в виде сульфатных комплексов и ряда РЗЭ в виде комплексов с Трилоном Б.

На основании проведенных исследований автором показана принципиальная возможность использования анионитов для извлечения редкоземельных металлов из растворов различного состава и выбраны наиболее эффективные иониты.

Проведенные расчеты позволили определить ионный состав в сульфатных растворах в зависимости от концентрации сульфат-иона. Показано, что при высоких содержаниях сульфат-иона преобладающим является ди-сульфатный анионный комплекс.

Автором разработана методика расчета основных термодинамических характеристик ионного обмена (констант и значений энергии Гиббса), основанная на линейаризации уравнения закона действующих масс, модифицированного для реакций ионного обмена.

Расчет термодинамических характеристик, проведенный на основании экспериментальных данных (анализа изотерм сорбции), согласуется с основными теоретическими представлениями ионного обмена.

Исследование сорбции ионов церия, иттрия и эрбия из растворов этилендиаминтетрауксусной кислоты и ее натриевой соли позволили автору установить структуру сорбируемых комплексных ионов, рассчитать константы их устойчивости и энергии Гиббса реакции комплексообразования.

С использованием разработанной автором методики рассчитаны значения предельной сорбции комплексных ионов. Показано влияние солевой формы ионита и стерического фактора, рН раствора и солевого фона на значение сорбции ионов редкоземельных элементов.

В целом систематическое исследование сорбции редкоземельных металлов из различных объектов анионитами, проведенное в ходе работы, предложенные методики расчёта термодинамических характеристик процесса и полученные при этом новые данные определяют **научную новизну** диссертационной работы Пономаревой М.А.

Практическая значимость работы подтверждена данными главы 4, посвящённой вопросу сорбционного разделения РЗЭ на слабоосновном анионите D-403. Автором на основании теоретических представлений изложенных в 3 главе сформулирована и подтверждена в опытных условиях идея отделения иттрия и эрбия от церия способом фронтальной ионообменной хроматографии с использованием низкоосновных анионитов. Предложен способ регенерации анионитов после совместной сорбции ионов РЗЭ анионитом. По значениям энергии Гиббса ионообменных равновесий представлен ряд сорбируемости различных комплексных анионных форм, позволяющих прогнозировать процесс разделения ряда РЗМ.

Следует отметить, что выполненная работа является логически и последовательно построенным исследованием, полученные данные хорошо изложены и грамотно обобщены.

При прочтении работы возникли следующие вопросы и замечания.

1. Насколько правомерным является допущение автора об идеальности твердой фазы (сорбента) в растворе? Ведь в растворе ионит представляет из себя полимерный электролит.

2. Слишком упрощено автор рассматривает ионное состояние РЗЭ в слабокислых растворах, не учитывая наличие гидратных и смешанных форм

3. Некорректно сформулирована цель работы «Определение термодинамических характеристик.....». Правильнее было бы «Расчет.....». Исходя из текста диссертационной работы, целью является, на наш взгляд, разработка физико-химических основ технологии извлечения и разделения РЗЭ с использованием анионитов.

4. В качестве задач работы указано «Получение изотерм.....». Термин неправильный и это не может быть целью. Это способ достижения цели. Правильно - изучение равновесия.

5. В работе указано, что автор использовал современные методы химического и физико-химического анализа. Сложно объемный, комплексонометрический, рН-метрический, потенциометрический, ионометрический, спектрофотометрический методы характеризовать как современные.

6. Что из себя представляет анионит АМ-17-8 (с.67). Если это анионит АВ-7х8, то это классический высокоосновный анионит. Тогда как это увязывается с названием раздела.

7. В работе содержится ряд некорректных формулировок: «Десорбция анионита...» (с.66), «ЭДТАцеррат-ионы», «ЭДТАрзэ-ионы», «анионный комплекс церия, имеющий более низкое сродство к твердой фазе ионообменной смолы...» (С.122), «разделение иттрия от церия...» (с.125) и т.д.

Все эти замечания носят частный характер и не влияют на сделанные автором выводы и общую положительную оценку диссертации.

По теме диссертации опубликовано 3 статьи в журналах рекомендованных ВАК МО и Н РФ. Результаты работы неоднократно докладывались на конференциях разного уровня, включая международные. Это говорит о том, что она прошла достаточную апробацию. Автореферат полностью отра-

жает основное содержание диссертационной работы и дает полное представление о новизне и значимости полученных результатов.

Материал диссертации представляет несомненный интерес для предприятий, работающих в области производства редкоземельных металлов: ОАО «Фосагро», ОАО «Акрон», ОАО «УГМК», ОАО «Уралхим», ОАО «Русал» и др. Кроме этого материалы работы могут быть полезны при подготовке специалистов в области производства РЗЭ и использованы в соответствующих курсах в следующих университетах: Уральский федеральный, Российский химико-технологический, Санкт-Петербургский технологический, Томский политехнический, Московский инженерно-физический, тонкой химической технологии.

На основании изложенного можно считать, что по актуальности поднятой проблемы, научной новизне основных положений и выводов, практической значимости полученных результатов диссертация Марии Александровны Пономаревой соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК и может рассматриваться как завершенная научно-квалификационная работа, в которой на основе термодинамического анализа решена задача по разработке физико-химической основ сорбционного извлечения и разделения РЗЭ с использованием анионитов, имеющая существенное значение для физической химии межфазных взаимодействий.

Диссертационная работа Пономаревой М.А. обсуждена и одобрена на заседании кафедры редких металлов и наноматериалов Уральского федерального университета 8 мая 2014 года, протокол №.4.

Заведующий кафедрой РМиН
профессор, д.х.н



В.Н.Рычков

Ученый секретарь кафедры РМиН
доцент, к.х.н.



В.А.Волкович