

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации

**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

Весьма непростые, как правило, вопросы строгого научного обоснования технологических процессов становятся всё более острыми в условиях бурного развития возможностей современных технологий, роста потребности в важнейших материалах для нужд развития самых различных отраслей экономики и общества в целом. Однако эффективное их применение во многом сдерживается сложностью как научной базы, так и вопросов техники и технологии.

В силу сказанного **актуальность** темы данного диссертационного исследования, посвященного, в первую очередь, разработке и применению достаточно строгих и эффективных термодинамических методов при изучении сорбционных процессов, направленных на получение и разделение редкоземельных элементов (РЗЭ) и имеющих и важнейшую практическую составляющую для развития ряда важных отраслей экономики, сомнений не вызывает.

Следует отметить, в первую очередь, многообразие экспериментальных методик, использованных автором, большой объем экспериментального материала, а также небезуспешные попытки термодинамического исследования сорбционных процессов.

Диссертант последовательно и четко решает поставленные задачи. Первоначально (глава 1) выполнен весьма тщательный анализ различных лабораторных и промышленных способов извлечения РЗЭ и изучена термодинамика сорбции.

Далее на основе комплекса достаточно эффективных методов (спектрофотометрия, комплексометрия, рентгенофлуоресцентный анализ и др.) изучены процессы сорбции и разделения РЗЭ в различных условиях.

Логичным завершением исследование является термодинамическое исследование рассматриваемых процессов, выполненное с привлечением достаточно эффективных расчетных методов.

В результате соискателю удалось решить все основные задачи исследования как экспериментального, так и расчетно-теоретического плана – получен важный массив экспериментальных данных по сорбции и разделению различных РЗЭ, влияние на них условий процесса, природы ионитов, установлены основные процессы, протекающие в растворе, получены достаточно надежные термодинамические характеристики сорбции, намечены пути оптимизации промышленных технологических процессов и др.

В целом данная диссертационная работа характеризуется достаточно высоким качеством решения основных вопросов исследования. Следует, однако, отметить и некоторые **вопросы**, возникшие при чтении диссертации.

1. Так, в литературном обзоре рассмотрено довольно много подходов к описанию сорбции, различные модели (Лэнгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радускевича и др.), но нигде не увидел попыток сравнительного их анализа, критики, применимости в тех или иных случаях и т.п.

2. Судя по 3-му выводу в литературном обзоре (кстати, 2-й и 3-й вывод обозначены одинаково – как 2-й), автор ставит задачу (и, видимо, её решает?) "разработки... единой модели" термодинамического описания ионообменных равновесий (с.48). Если это так, то в чем суть разработанной единой модели и чем она отличается от уже известных?

3. При описании методик эксперимента не указаны, как правило, погрешности используемых методов анализа. Пренебрегать этим не всегда

возможно – например, колориметрическое титрование (по индикатору), активно используемое во всей работе, весьма приближенно по своей сути и дает, как правило, не искомую точку эквивалентности, а довольно широкую область. Это может существенно сказаться на итоговых результатах.

4. Недостаточно конкретно в работе показано, достигалось ли равновесие в процессах сорбции. Хотелось бы поточнее знать, что скрывается за фразами о проведении опытов "до полного насыщения", или за "интенсивным встряхиванием в течении 5-6 часов" (с.58, 59 и др.) и т.п.

5. В работе слишком лаконично описаны (с.64) результаты по комплексообразованию РЗЭ с трилоном Б, не приводится достаточных количественных данных, подтверждающих образование лишь одного, простейшего, 1:1 комплекса иона РЗЭ с трилоном Б. Может ли протекать более глубокое комплексообразование – вопрос остается открытым.

6. Большинство результатов по сорбции (табл.22, 23 и почти все последующие), не сопровождаются информацией о погрешности и воспроизводимости опытных и результирующих данных. Если не для каждой цифры, то хотя бы для однотипных групп данных эта информация была бы совсем нелишней.

7. При описании методики термодинамического расчета сорбции и ионного состава сульфатных комплексов церия (с.70 и далее) совсем не обсуждается вопрос о возможности образования и иных, чем только моно- и дисульфатные комплексы церия(III). Вообще говоря, в этой водно-неорганической системе возможно окисление ионов  $Ce^{3+}$  до  $Ce^{4+}$ , восстановление сульфат-  $SO_4^{2-}$  до сульфит-ионов  $SO_3^{2-}$ , последующее образование сульфитных комплексов церия(IV), образование других сульфатных, смешанных комплексов и др. Фактически же в работе учитывалось образование в растворе лишь дисульфатного аниона церия  $Ce(SO_4)_2^-$ .

8. При расчете неидеальности водных растворов и сорбции использованы значения коэффициентов активности сульфатных комплексов церия(III), полученные ранее достаточно приближенным расчетом (по сути, эмпирическим – на основе программы "Гиббс"). Коэффициенты же активности других ионов определялись как среднеионные по справочным данным. Какую тогда погрешность такие разнонаправленные подходы вносят в итоговые результаты, из работы не видно.

9. Технические замечания:

- Неполное описание данных рис.1 (с.13);
- Уравнение (10) на с.32 вызывает определенные вопросы и нуждается, как минимум, в комментариях;
- Неудачная фраза (с.69): "Проведенный термодинамический расчет растворимости дисульфатоцеррат-ионов позволил..." (лучше бы "растворимость... *некоей* фазы", либо "*концентрация* ...ионов", но не "растворимость... ионов").

Несмотря на довольно многочисленные вопросы и замечания, данная диссертационная работа оставляет самое благоприятное впечатление, а возникшие вопросы во многом отражают нетривиальность и актуальность решаемых диссертантом проблем и лишь подчеркивают немалый интерес, который вызывает знакомство с работой.

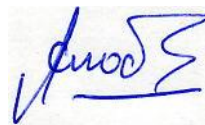
Все основные результаты и выводы диссертации обладают необходимой новизной и достоверностью, что подтверждается широкой весьма как публикациями, так серьезной их апробацией. Они имеют также значительную как научную, так и практическую ценность.

Диссертация написана достаточно четким языком, количество опечаток незначительно. Основные результаты исследования достаточно полно

представлены в опубликованных работах. Содержание автореферата полностью соответствует основным положениям диссертации.

Все вышеизложенное позволяет заключить, что данная диссертационная работа по своему уровню, совокупности проведенных исследований, научной и практической значимости, новизне, достоверности полученных результатов является законченной научной работой и отвечает всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор **Пономарева М.А.** заслуживает присуждения ей искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Профессор кафедры физической химии  
Санкт-Петербургского государственного  
технологического института (технического  
университета), докт. хим. наук, проф.



А.А.Слободов

