

Выписка из протокола №4
Заседания диссертационного совета Д 212.232.40
27 марта 2014 года

Присутствовали: 17 членов совета из 25

Повестка дня: п3 Приём диссертации к защите Пономаревой Марии Александровны
Комиссия в составе Конаков В.Г д.х.н. профессор председатель, Пендин А.А.. д.х.н. профессор и Жуков А.А д.х.н. профессор рассмотрели представленную в совет диссертацию Пономаревой М.А.. **«Термодинамические характеристики сорбции анионных комплексов редкоземельных элементов»**, на соискание ученой степени кандидата химических наук, представили заключение экспертной комиссии, в котором говорится, что данная диссертация соответствует основной специальности совета 02.00.04 физическая химия Количество текстовых совпадений не превышает 8 %. Комиссия рекомендует принять данную диссертацию к защите.

На заседании присутствовали 7 докторов химических наук по специальности 02.00.04

Постановили: Принять названную диссертацию к защите, как соответствующую профилю совета Д 212.232.40 по специальности 02.00.04 –физическая химия .

Разрешить печатать автореферат.

Предполагаемая дата защиты – 05 июня 2014 г.

Утвердить **официальными оппонентами** по диссертации:

доктора химических наук, доцента
Слободов Александра Арсеньевича
Санкт-Петербургский государственный технологический институт

кандидата химических наук.
Евдокимова Андрея Николаевича
Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров

Утвердить ведущей организацией

Уральский Федеральный университет имени Б.Н.Ельцина

Секретарь совета



Н.Г.Суходолов

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии совета Д 212.232.40

при Санкт-Петербургском государственном университете

Комиссия совета Д 212.232.40 на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук в составе: председателя - доктора химических наук, профессора Конакова В.Г. и членов комиссии — доктора химических наук, профессора Пендина А.А., доктора химических наук, профессора Жукова А.Н. на основании ознакомления с кандидатской диссертацией Пономаревой Марии Александровны на тему «Термодинамические характеристики сорбции анионных комплексов редкоземельных элементов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 - физическая химия и состоявшегося обсуждения приняла следующее заключение:

1. Диссертационная работа Пономаревой Марии Александровны на тему «Термодинамические характеристики сорбции анионных комплексов редкоземельных элементов» представляет собой законченное самостоятельное исследование, посвященное актуальной теме - получению новых термодинамических данных сорбции анионных комплексов редкоземельных элементов на анионитах и на основании этих данных проведения разделения РЗЭ на индивидуальные. Диссертация прошла проверку в системе Black Board на предмет выявления объема текстовых совпадений между текстом диссертации и источниками, авторство которых установлено, для рассмотрения диссертации как оригинальной научно-квалификационной работы. Текстовых совпадений 8 %. Диссертация М.А. Пономаревой может считаться полностью оригинальной авторской научной работой.

Диссертационная работа соответствует заявленным специальностям 02.00.04 - физическая химия и профилю диссертационного совета. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

2. Актуальность диссертации определяется тем, что для развития ионообменных процессов необходимы экспериментальные исследования и выявление закономерностей процессов распределения вещества в гетерогенных системах. Получение новых термодинамических данных по сорбции лантаноидов на новых анионообменных смолах, накопление значений физико-химических констант, энергий Гиббса ионообменных равновесий необходимо для развития современной теории ионного обмена.

Цель исследования состояла в определении термодинамических характеристик сорбции комплексных ионов редкоземельных элементов на ионообменных смолах из растворов сложносолевого состава путем изучения ионообменных процессов.

3. Научная новизна диссертационного исследования:

1) Получены новые термодинамические данные по сорбции церия в виде анионных сульфатных комплексов из кислых растворов сульфата магния, комплексных ионов церия, иттрия и эрбия с Трилоном Б из сульфатных, нитратных и хлоридных растворов на анионитах D-403 и EV009.

2) Рассчитаны значения констант ионообменного равновесия и энергии Гиббса ионного обмена с использованием закона действующих масс, модифицированного для реакций ионного обмена.

3) Определено влияние pH, концентрации высаливающих агентов: сульфата магния, хлорида, нитрата и сульфата натрия на величину сорбции комплексного иона РЗЭ твердой фазой анионита.

4. Комиссия отмечает следующие основные результаты диссертационной работы:

1) Разработана термодинамическая методика расчета основных термодинамических характеристик ионного обмена: констант и значений энергии Гиббса ионообменных равновесий, основанная на линеаризации уравнения закона действующих масс, модифицированного для реакций ионного обмена.

2) На основании полученных экспериментальных данных по сорбции ионов церия в виде сульфатных комплексов показана принципиальная возможность извлечения церия из сульфатных сред с использованием анионита D-403. Установлена форма сорбирующегося иона церия в виде сульфатного комплекса второй ступени координации. Рассчитанное значение константы ионообменного равновесия не зависит от величины pH и концентрации раствора $MgSO_4$.

3) Установлены значения предельной сорбции этилендиаминтетраацетатцеррат-ионов в фазе анионита переведенного в нитратную, хлоридную или сульфатную формы. Полученное значение предельной сорбции комплексных ионов церия с Трилоном Б в фазе ионообменной смолы, переведенной в нитратную форму $0,16 \pm 0,02$ моль/кг выше значения предельной сорбции этилендиаминтетраацетатцеррат-ионов на анионите $0,090 \pm 0,004$ моль/кг в хлоридной или $0,070 \pm 0,003$ моль/кг сульфатной формах, но ниже величины емкости по сертификату $1,22$ экв/кг, что объясняется низким значением константы ионного обмена $K=1,06$.

4) Изучена сорбция иттрия и эрбия в виде комплексов с Трилоном Б на слабоосновных анионитах D-403 и EV009 в нитратной форме из кислых сред со значением pH 3 и постоянной ионной силой, создаваемой раствором $NaNO_3$ концентрацией 1 моль/кг. Более высокие значения констант ионообменного равновесия для ЭДТАиттрат- и ЭДТАэрбат-ионов, $6,93 \pm 0,28$ ($1,11 \pm 0,02$) и соответственно, $10,06 \pm 0,50$ ($3,37 \pm 0,04$) по сравнению со значениями констант ионного обмена для ЭДТАцеррат-ионов, объясняются более высоким сорбционным сродством к смоле, а не прочностью комплексных ионов $[LnTr^-]$ цериевой или иттриевой подгруппы.

5) Рассчитанные низкие значения предельной сорбции комплексных ионов иттрия $0,17 \pm 0,02$ экв/кг и эрбия $0,27 \pm 0,02$ экв/кг объясняются стерическим фактором - пространственным затруднением, возникающим вследствие образования объемных элемент-органических комплексных ионов с Трилоном Б.

6) По значениям энергии Гиббса ионообменных равновесий представлен ряд сорбируемости различных комплексных анионных форм РЗЭ: $\text{CeTr}^- < \text{Ce}(\text{SO}_4)^{2-} < \text{YTr}^- < \text{ErTr}^-$, позволяющий прогнозировать процесс разделения РЗЭ.

7) Способом фронтальной ионообменной хроматографии проведено разделение иттрия от церия и эрбия от церия с выходом 34% «чистого» иттрия и 84% эрбия от общего количества сорбированных ионов. Рассчитано число циклов, обеспечивающее полное разделение РЗЭ.

8) Количество десорбированных ионов церия $0,31 \pm 0,02$ моль/кг и иттрия $0,12 \pm 0,01$ моль/кг, а также церия $0,16 \pm 0,02$ и эрбия $0,03 \pm 0,01$ моль/кг раствором HNO_3 концентрацией 2 н. удовлетворительно согласуется с величинами ПДОЕ по церию, иттрию и эрбию в процессе совместной сорбции на анионите.

Практическая значимость результатов диссертационной работы:

1) Обоснован выбор селективных анионитов в процессе сорбции комплексных ионов РЗЭ.

2) Предложен метод извлечения анионных сульфатных комплексов церия из растворов сульфата магния на анионите D-403.

3) Предложен метод извлечения комплексных ионов церия, иттрия и эрбия с Трилоном Б из растворов нитрата натрия на анионитах D-403 и EV009.

4) Методом фронтального варианта ионообменной хроматографии установлена возможность отделения иттрия от церия и эрбия от церия на анионите D-403.

Полученные автором фундаментальные термодинамические величины могут быть использованы в учебных пособиях и справочниках.

5. Основные результаты диссертационной работы изложены в 8 печатных работах автора, в том числе в 3 статьях в научных журналах и изданиях, включенных в перечень рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций, рекомендованный ВАК. 5 работ опубликованы в материалах российских и международных конференций.

6. Комиссия рекомендует:

6.1. Принять к защите на диссертационном совете Д 212.232.40 кандидатскую диссертацию Пономаревой Марии Александровны на тему «Термодинамические характеристики сорбции анионных комплексов редкоземельных элементов» как соответствующую профилю диссертационного совета по специальностям 02.00.04 - физическая химия.

6.2. Утвердить официальными оппонентами:

- доктора химических наук, профессора Слободова Александра Арсеньевича (ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»);
- кандидата химических наук, доцента Евдокимова Андрея Николаевича (ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров»).

6.3. Утвердить в качестве ведущей организации ФГАОУ ВПО «Уральский Федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина».

Члены комиссии:



В.Г. Конаков

А.А. Пендин

А.Н. Жуков

26.03.2014