

О Т З Ы В
официального оппонента, доктора химических наук,
Тойкка Александра Матвеевича на диссертацию Кашурина Руслана Романовича на
тему: «Влияние природы неорганического аниона-лиганда на поведение иттрия и
лантаноидов при переработке техногенного сырья», представленную на соискание
ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4. Физическая
химия.

1. Общая характеристика работы

Диссертационная работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет». Диссертация состоит из Введения, четырех глав, Заключения, списка литературы из 130 источников, содержит 154 страницы печатного текста, 49 рисунков, 32 таблицы. Диссертация написана хорошим научным языком. В целом представленная работа характеризуется последовательностью изложения, ее цели, детали исследования и результаты хорошо представлены. Текст диссертации содержит достаточный материал для оценки общего содержания и особенностей темы работы. Полученные результаты отвечают поставленным целям и задачам исследования.

2. Актуальность темы диссертации

Углубление теоретических и экспериментальных знаний об особенностях извлечения редкоземельных металлов играет большую роль в развитии отечественного технологического потенциала и суверенитета. Создание эффективных способов и технологий извлечения РЗМ из минерального сырья является первоочередной задачей химико-металлургической отрасли. В диссертации рассмотрена проблема извлечения редкоземельных металлов карбонатно-щелочным методом.

В тексте диссертации автор указывает на актуальные проблемы поведения ионов РЗМ в технологических растворах. Полноценный технологический процесс извлечения РЗМ из техногенного сырья невозможен вследствие ограниченности теоретической и экспериментальной базы. Существующие данные сводятся к отдельным научным трудам и вряд ли могут комплексно использоваться в технологических расчетах. Коэффициенты активности, учитывающие неидеальность многокомпонентной системы при растворении карбонатов РЗМ, не могут быть корректно рассчитаны по существующим методикам. Автор развивает представления о влиянии неорганического аниона-лиганда на показатели процессов переработки природного и техногенного сырья карбонатно-щелочным способом на примере иттрия и лантаноидов.

3. Научная новизна диссертации

Среди основных результатов работы, характеризующихся научной новизной, можно выделить:

- определены кинетические показатели процесса растворения карбонатов РЗМ в карбонатно-щелочных средах (порядок реакции, константы скорости реакции, энергии активации), выявлен механизм и лимитирующая стадия растворения – внешняя диффузия;
- показано, что при высокой концентрации карбонат-иона преимущественно образуются бикарбонатные комплексы РЗМ состава $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$;

- определены термодинамические условия комплексообразования РЗМ в щелочных карбонатных средах; установлено, что ограничением растворимости может быть образование гидроксосоединений РЗМ, для которых образование карбонатных комплексов протекает самопроизвольно только при температуре более 90°C;
- в диссертационной работе разработана методика и предложен подход в оценке коэффициентов активности при высокой ионной силе раствора.

4. Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций

Представленная диссертация рассматривает процесс растворения с различных точек зрения, поэтому автором эффективно использовались как различные методы анализа и обработки экспериментальных данных, а также математический аппарат. Автор на высоком уровне использует возможно математической обработки данных. Степень обоснованности и достоверности данных, представленных в диссертации, обеспечена корректным применением теоретических и экспериментальных методов. Исследование выполнено в лабораторных условиях на сертифицированном оборудовании, результаты проверены на различных измерительных устройствах. Выводы в работе выполнены на основании больших объемов исследований. Научные результаты соотносятся с имеющимися наработками по теме диссертации других отечественных и зарубежных авторов. Основные положения диссертации прошли апробацию в публикациях, научных докладах на международных конференциях. Ценность диссертационной работы подтверждается полученным актом внедрения в профильной организации АО «ГК «Русредмет».

5. Научные результаты, их ценность

В диссертационной работе представлены впервые определенные кинетические параметры процесса растворения карбонатов РЗМ и термодинамические константы равновесия. Ряд термодинамических параметров (тепловой эффект реакции растворения), энталпия и энергия Гиббса образования карбонатных комплексов были уточнены. Автором разработана методика описания неидеальности растворов с расчетом коэффициентов активности при высокой ионной силе растворов, доказана ее эффективность и применимость для высокощелочных систем при описании поведения ионов и комплексов РЗМ. Научные результаты, использованные в программе расчета термодинамических параметров растворения карбоната РЗМ, могут быть использованы при расчетах равновесных систем в металлургии редкоземельных металлов, их разделения и обогащения редкоземельного сырья. Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 9 печатных работах, в том числе в 2 статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), в 3 статьях - в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования (Scopus, WoS); получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

6. Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации

Ценность работы заключается в получении следующих теоретических и экспериментальных данных:

- характер изотерм растворимости свидетельствует о росте извлечения ионов РЗМ при повышении концентрации карбонатного раствора, что может быть использовано в повышении эффективности технологии карбонатно-щелочного извлечения РЗМ из сырья;
- термодинамические и кинетические данные могут быть использованы для расчетов растворимости карбонатов РЗМ с образованием комплексов лантаноидов, данные используются в программном продукте (ЭВМ);
- автором определены эмпирические параметры для расчетов коэффициентов активности комплексных ионов РЗМ в карбонатно-щелочной системе.

7. Замечания и вопросы по содержанию диссертационной работы

В результате анализа диссертационной работы Р.Р. Кашурина можно задать ряд вопросов, включая некоторые замечания:

1. Безусловно, следует согласиться с выводом автора о росте степени извлечения с интенсивностью перемешивания. Автор аргументирует и протекание соответствующих процессов во внешнедиффузионной области. Не совсем ясно, нет ли и других факторов, например, увеличение площади образцов за счет дополнительного диспергирования в ходе/результате перемешивания?
2. Что подразумевается под словом «влияет» во фразе на стр. 32 («На реакцию (3.32) оказывает влияние концентрация карбонат-иона, pH среды [8], природа РЗМ, интенсивность перемешивания и температура»)? Влияет на скорость, равновесие?
3. Стр. 94: «...тенденция роста растворимости по мере роста молярной массы (порядкового номера) лантаноида». Этот факт должен бы быть более детально обсужден, не только как приведенные предположения об устойчивости комплексов, комплексообразовании... С моей точки зрения, этот вывод должен быть рассмотрен в контексте закономерностей растворения в других (аналогичных) системах.
4. Достаточно традиционное замечание связано с незначительными опечатками и неточностями стилистического характера. Рекомендую более тщательно относиться к расшифровке обозначений в формулах (не всегда это представлено, начиная с формул параграфа 3.1).

Приведенные замечания не ставят под сомнение качество выполненных исследований и ценность полученных результатов. Возможно, они будут полезны при дальнейшем развитии данной работы.

8. Заключение по диссертации

С учетом актуальности выбранного направления, научной обоснованности, оригинальности и новизны предложенных решений, а так же их значения для создания технологии комплексной переработки отходов с извлечением редкоземельных элементов можно сделать вывод, что диссертация «Влияние природы неорганического аниона-лиганда на поведение иттрия и лантаноидов при переработке техногенного сырья», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия полностью отвечает требованиям раздела 2 «Положения о присуждении ученых степеней» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», утвержденного приказом ректора Горного университета от

20.05.2021 № 953 адм, а ее автор **Кашурин Руслан Романович** заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент
Заведующий кафедрой химической
термодинамики и кинетики ФГБОУ ВО
«Санкт-Петербургский государственный
университет»,
доктор химических наук, профессор



Тойкка Александр
Матвеевич

01.09.2023

Сведения об официальном оппоненте:

Профессор, заведующий кафедрой химической термодинамики и кинетики ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», доктор химических наук Тойкка Александр Матвеевич.

Почтовый адрес: 199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7-9.
Официальный сайт в сети Интернет:

[https://chem.spbu.ru/237-scientific-activities/research-groups/2081-nauchnaya-gruppa-
professora-a-m-tojkorra.html](https://chem.spbu.ru/237-scientific-activities/research-groups/2081-nauchnaya-gruppa-professora-a-m-tojorra.html)

эл. почта: a.toikka@spbu.ru

телефон: +7(812)4284052



Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>