

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по научной и инновационной деятельности Национального исследовательского Томского государственного университета, доктор физико-математических наук, профессор



А. Б. Ворожцов

« \_\_\_\_\_ » мая 2020 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» на диссертационную работу Агеевой Лилии Сергеевны на тему «Макрокинетические закономерности гетерогенных процессов окисления олова и взаимодействия его оксидов с кислотами в жидких средах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, в диссертационный совет Д 212.263.02 при ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет».

Диссертационная работа Агеевой Лилии Сергеевны посвящена исследованию макрокинетических закономерностей и механизмов сложных химических гетерогенных процессов окисления олова и взаимодействия его оксидов с кислотами в жидких средах. Актуальность выбранной темы обусловлена тем, что металлы и сплавы широко используются в качестве основных конструкционных материалов, которые под воздействием факторов химической природы подвержены разрушению. Физико-химические закономерности, лежащие в основе таких процессов, обусловлены особенностями химического взаимодействия металлов с водными и неводными средами. Металлическое олово и его оксиды, по химической природе отличаются от других металлов, что, несомненно, влияет на макрокинетические характеристики протекания гетерогенных процессов с участием олова. Таким образом, диссертационная работа Агеевой Л.С., с одной стороны, расширяет рамки представлений о сложных механизмах взаимодействия металлов с водными и органическими средами в присутствии окислителей и кислот, а также реакций их оксидов с кислотами, с другой стороны – формирует физико-химические основы для разработки новых способов получения соединений олова. Этим обусловлена цель и задачи диссертационной работы, которые последовательно решены в ходе проведенных исследований.

**Основные результаты, их научная новизна и практическая значимость.** Область физической химии, к которой относится диссертационная работа Агеевой Л.С., связана с макрокинетикой и механизмами сложных химических процессов, протекающих на границе раздела фаз. Диссертационная работа состоит из введения, аналитического обзора по исследуемой проблематике, методики эксперимента, трех глав с результатами эксперимента и их обсуждением, заключения и списка цитируемых источников, включающего 179 наименований. Материал изложен на 167 страницах машинописного текста, содержит 46 таблиц и 65 рисунков.

**Во введении** четко и лаконично сформулирована актуальность, научная новизна и практическая значимость, обоснование выбора объектов исследования, цель и задачи работы, положения, выносимые на защиту.

**В первой главе,** содержащей аналитический обзор литературы, кратко рассмотрены основные экспериментальные и теоретические результаты по макрокинетике сложных химических гетерогенных процессов окисления металлов и взаимодействия их оксидов в жидких средах. Приведены также сведения о способах получения минеральных и органических солей олова (II) и (IV).

**Во второй главе** приведены сведения об использованных реагентах, вспомогательных материалах, перечень и характеристики основного и вспомогательного оборудования, пооперационные схемы эксперимента, методики отбора и анализа контрольных проб, контроля процесса, а также результаты идентификации выделенных в ходе исследований оловосодержащих соединений с использованием физико-химических методов анализа. Рассмотрен арсенал методов, используемых автором, среди которых – рентгеновская дифрактометрия, энергодисперсионная и ИК-Фурье спектроскопия. Совокупность экспериментальных методик, использованных в работе, свидетельствует о грамотном подходе к решению поставленных задач, с одной стороны, и о высокой квалификации соискателя – с другой. Обращает внимание строгость математического подхода автора к анализу результатов: расчет и анализ факторов, определяющих точность экспериментальных данных.

**В последующих 3-5 главах** приведены результаты исследования и обсуждение сложных гетерогенных химических процессов окисления олова и взаимодействия его оксидов с кислотами, протекающих на твердой поверхности реагента, соприкасающейся с жидкой фазой, содержащей

различные вторичные реагенты (твердые и жидкие, образующие отдельные фазы) в условиях интенсивного перемешивания с инертным перетирающим агентом. Макрокинетическое описание таких процессов увязано с выявлением лимитирующих стадий: само химическое взаимодействие, подвод реагента в зону реакции, отвод продукта реакции и т.д.

Список экспериментально установленных фактов и научных достижений автора достаточно широк. К сожалению, в связи с ограниченностью объема настоящего отзыва, невозможно остановиться на всех деталях исследовательской работы Агеевой Л.С. Достаточно перечислить наиболее существенные результаты диссертации, к которым следует отнести следующие положения.

1. Сложные химические гетерогенные процессы окисления металлического олова в водной, водно-органической и в органической среде в присутствии кислот, медьсодержащих и других окислителей протекают с высокой скоростью с реализацией макроциклической стадии при добавке йода или подаче воздуха в зону реакции. Лимитирующей стадией вначале процесса является скорость химической реакции, затем реализуется диффузионный режим, обусловленный скоростью отвода продуктов реакции.

2. Доминирующим продуктом процесса окисления олова в водных средах, независимо от природы кислоты и медьсодержащего окислителя, является  $\text{SnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0-2$ ) с примесями основной соли и оксида олова (II). В случае низких содержаний окислителя необходим интенсивный контакт реакционной смеси с воздухом, поставляющим кислород для макроциклической стадии, в которой происходит регенерация медьсодержащего окислителя. Получаемые таким образом продукты можно перевести с высокой селективностью в средние соли олова (II) взаимодействием с кислотой в присутствии соответствующего трибохимического катализатора или в средние соли олова (IV) окислением соединениями меди (II).

3. Добавка молекулярного йода в качестве регенерируемого окислителя олова обеспечивает быстрое протекание процесса с практически количественным восстановлением расходуемого оловосодержащего окислителя с образованием солей олова (II). В отличие от  $\text{SnO}_2$ , использование средних и основных солей олова (IV) наиболее эффективно.

4. Лимитирующая стадия гетерогенных химических процессов взаимодействия оксида олова (II) с карбоновыми кислотами в среде уайт-спирита обусловлена адсорбцией кислоты на поверхности  $\text{SnO}$ . Экспериментальный подбор стимулирующих добавок органических веществ

оказывает значительное влияние на скорость и полноту протекания таких процессов. Определены эффективные константы скорости процессов образования солей олова (II), показывающие, что образование средней соли из оксида и основной соли олова (II) протекает значительно быстрее процесса образования основной соли.

5. Лимитирующая стадия гетерогенных химических процессов взаимодействия оксида олова (IV) с карбоновыми кислотами в среде уайт-спирита обусловлена доставкой кислоты в зону реакции. Определены эффективные константы скорости гетерогенных процессов с образованием солей олова (IV), показывающие, что химические факторы влияют в меньшей степени, чем физико-химические и другие факторы: растворимость реагентов, степень сорбции, величина рабочей поверхности и др.

6. На основании установленных макрокинетических закономерностей и механизмов изученных гетерогенных химических процессов разработаны физико-химические основы и запатентованы новые, технологически привлекательные способы получения солей олова (II) и (IV) в качестве целевых продуктов.

Следует отметить высокое качество оформления диссертации, написанной хорошим корректным языком, поэтому она легко читается.

В целом, автором получен очень большой массив экспериментальных результатов, которые грамотно обработаны и интерпретированы, что производит благоприятное впечатление.

**Степень обоснованности и достоверность результатов диссертационного исследования.** Достоверность представленных в диссертации результатов обусловлена высоким уровнем надежности полученных данных, корректным применением теоретических положений физической химии и взаимодополняющих современных методов исследования.

По теме диссертации опубликовано: 9 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, 1 статья, входящая в базу данных Web of Science (Core Collection), 1 статья, входящая в базу данных Scopus, 5 в трудах и тезисах докладов международных и всероссийских конференций, получено 9 патентов.

Автореферат, публикации и положения, выносимые на защиту, в полной мере отражают содержание и основные выводы диссертации.

Диссертационная работа Агеевой Л.С. соответствует паспорту научной специальности 02.00.04 – Физическая химия (химические науки) по п. 7. «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-

химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация» и п. 11 «Физико-химические основы процессов химической технологии».

**Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.** Результаты диссертационной работы Агеевой Л.С., разработанные экспериментальные методики представляют несомненный интерес для исследователей в области макрокинетики сложных гетерогенных химических процессов окисления металлов, в частности, для научной деятельности ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет». Предложенные автором новые способы получения карбоксилатов олова (II, IV) могут быть использованы для синтеза оловосодержащих катализаторов в исследовательских лабораториях научных организаций и профильных предприятий.

**Общие замечания.** Каких-либо серьезных недостатков при прочтении диссертационной работы Агеевой Л.С. нами не обнаружено. Вместе с тем, после ознакомления с работой возникли следующие вопросы и замечания.

1. Как следует из обзора литературы, в диссертации Переверзевой Ю.Л., на которую ссылается соискатель, приведены результаты предварительного исследования гетерогенного процесса окисления олова йодом. Желательно было бы провести сравнение полученных результатов с известными.

2. Идентификация химических соединений олова с использованием современных физических методов проведена для относительно небольшого круга веществ. Чем это обусловлено?

3. Из схемы реактора (глава 2, рис. 2.1) не ясно, каким образом поддерживалась заданная температура реакционной среды.

4. В главе 3 для выяснения механизма окисления олова в присутствии йода использованы йодиды олова (II, IV). Не ясно их происхождение.

5. Небольшие добавки органических веществ оказывают значительное влияние на макрокинетические характеристики исследованных процессов, не обсуждается механизм такого влияния.

6. Присутствуют отдельные неточности при изложении материала. Так, на схеме 3.23 макроциклической стадии окисления олова в присутствии двух окислителей: йода и соли олова (IV) (с. 76) не показано образование и вывод за пределы стадии соли олова (II), хотя на других аналогичных схемах этого не наблюдается. Не указан тип растворителя в подписи к рис. 3.20, 3.22 и 4.1.

Вышеперечисленные замечания не подвергают сомнению высокое качество полученных экспериментальных результатов, а также сделанных выводов и не снижают благоприятного впечатления о диссертационной

работе, выполненной на современном научном уровне. Оценивая диссертацию в целом, можно констатировать, что автором проведена исследовательская работа в области физической химии. Анализ совокупности полученных автором результатов, позволяет констатировать, что соискателем грамотно и квалифицированно решена актуальная научная задача установления макрокинетических закономерностей протекания сложных химических гетерогенных процессов окисления олова в присутствии двух окислителей и минеральных и органических кислот, а также взаимодействия его оксидов с кислотами в жидких средах.

**Заключение.** В диссертации Агеевой Лилии Сергеевны представлено комплексное исследование сложных химических гетерогенных процессов окисления олова и взаимодействия его оксидов с кислотами, протекающих на твердой поверхности реагента, соприкасающейся с жидкой фазой, в присутствии двух окислителей, минеральных и органических кислот. Установленные в ходе диссертационного исследования макрокинетические закономерности протекания таких процессов заложили физико-химические основы для разработки новых, технологически привлекательных способов получения солей олова (II, IV), реализованных в 9 патентах.

По своему содержанию, объему выполненной работы, актуальности, полученным результатам, их научной и практической значимости диссертационная работа Агеевой Лилии Сергеевны на тему «Макрокинетические закономерности гетерогенных процессов окисления олова и взаимодействия его оксидов с кислотами в жидких средах» соответствует всем требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 01.10.2018 г.), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Агеева Л.С., заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Отзыв на диссертацию Агеевой Л.С. был обсужден и утвержден на расширенном заседании кафедры неорганической химии и отдела «Новые материалы ЭиХП» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» (протокол № 18 от 29 апреля 2020 г.).

Борило Людмила Павловна, доктор технических наук, специальность 02.00.04 – физическая химия, профессор кафедры неорганической химии химического факультета, федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» (ТГУ), Российская Федерация. 634050, г. Томск, пр. Ленина,36, Телефон: 8(382)252-98-24, e-mail: borilo@mail.ru

*Я, Борило Людмила Павловна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку*

Борило Людмила Павловна

29 апреля 2020 г.

Кузнецова Светлана Анатольевна, кандидат химических наук, специальность 02.00.01 – неорганическая химия, доцент кафедры неорганической химии, химического факультета, федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» (ТГУ), Российская Федерация. 634050, г. Томск, пр. Ленина,36, Телефон: 8(382)252-98-24, e-mail: onm@chem.tsu.ru

*Я, Кузнецова Светлана Анатольевна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку*

Кузнецова Светлана Анатольевна

29 апреля 2020 г.

Полное наименование организации: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Адрес: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, Телефон: +7(3822) 529-824, e-mail: scisec@mail.tsu.ru