

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Агеевой Лилии Сергеевны «Макрокинетические закономерности
гетерогенных процессов окисления олова и взаимодействия его оксидов
с кислотами в жидких средах», представленной на соискание учёной степени
кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Актуальность темы диссертации

Металлы и сплавы в качестве основных конструкционных материалов подвержены разрушению под воздействием химических факторов. Для выявления физико-химических закономерностей таких процессов, необходимо знание базовых особенностей химического взаимодействия металлов с водными и неводными средами в присутствии реагентов различной природы. Поэтому исследование гетерогенных процессов окисления металлов, а также реакций их оксидов с кислотами – актуальное направление научных исследований. В диссертационной работе объектом исследования является металлическое олово и его оксиды, химическая природа которых во многом отлична от изученных ранее металлов, что, несомненно, влияет на макрокинетические характеристики протекания гетерогенных процессов с участием олова. Результаты диссертационных исследований, с одной стороны, расширяют представления о механизме взаимодействия металлов с водными и органическими средами в присутствии окислителей и кислот, а также реакций оксидов металлов с кислотами, с другой – открывают новые возможности получения соединений олова.

Научная новизна исследований и полученных результатов

Научная новизна исследований и полученных результатов обусловлена тем, что впервые изучены сложные химические гетерогенные процессы окисления олова и взаимодействия его оксидов с кислотами в жидких средах.

Из наиболее значимых результатов работы следует отметить:

1. Установление макрокинетических закономерностей и механизмов окисления олова в водных и органических средах с использованием двух окислителей: расходуемого и регенерируемого в присутствии минеральных и органических кислот.

2. Механизм сложного химического гетерогенного процесса окисления олова с использованием двух окислителей включает реализацию макроциклической стадии, в ходе которой непосредственный окислитель металла (йод, соединения меди (II)) регенерируется за счет восстановления расходуемого

окислителя. В случае йода образуются йодиды олова (II) и (IV), что замедляет оборот йода в макроциклической стадии и увеличивает продолжительность процесса.

3. Добавки органических веществ различной природы непосредственно влияют на макрокинетические характеристики сложного химического гетерогенного процесса взаимодействия оксида олова (II) с органическими кислотами, а также на состав и выход целевого продукта.

4. В сложном химическом гетерогенном процессе взаимодействия оксида олова (IV) с минеральными и органическими кислотами, где лимитирующей стадией является доставка кислоты в зону реакции, химические факторы влияют в меньшей степени, чем физико-химические, а именно: растворимость реагентов и продуктов реакции, степень сорбции, величина рабочей поверхности.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, рекомендаций и заключений

Достоверность и обоснованность полученных результатов основывается на использовании оригинального лабораторного реактора, современного оборудования для реализации волюмометрических методов анализа, ИК-Фурье спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Обширный массив экспериментальных данных по макрокинетике исследованных гетерогенных процессов квалифицированно обработан на основе современных представлений о химических превращениях в жидких средах и на границах раздела фаз, целевые продукты солей олова (II) и (IV) идентифицированы. Количественная оценка результатов эксперимента проведена с привлечением методов математической статистики.

Значимость результатов диссертационной работы для науки и практики

Диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование в области макрокинетике гетерогенных процессов химического взаимодействия олова и его оксидов с водными и неводными средами в присутствии реагентов различной природы. В частности, установлены макрокинетические закономерности и механизмы сложных химических процессов окисления олова в водных и органических средах в присутствии двух окислителей: расходуемого и регенерируемого в ходе макроциклической стадии, а

также взаимодействия оксидов олова (II) и (IV) с минеральными и органическими кислотами. На основе установленных макрокинетических закономерностей и механизмов исследованных сложных химических гетерогенных процессов разработаны физико-химические основы новых запатентованных селективных способов получения солей олова (II) и (IV), которые могут быть использованы при разработке технологических процессов их производства.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертация Агеевой Л.С. относится к области физической химии, связанной с макрокинетикой и механизмами сложных химических процессов, протекающих на границе раздела фаз. Она включает введение, определяющее цели и задачи исследования, актуальность решаемой задачи, аналитический обзор по исследуемой проблеме, методики эксперимента, три главы с результатами эксперимента и их обсуждением, заключение и список цитируемых источников из 179 наименований. Весь объем полученной и использованной в работе информации изложен на 167 страницах машинописного текста, содержит 46 таблиц и 65 рисунков.

В диссертации установлены макрокинетические закономерности и механизмы сложных химических гетерогенных процессов окисления олова в водных и органических средах в присутствии минеральных и органических кислот и двух окислителей. Показано, что при этом реализуется макроциклическая стадия регенерации непосредственного окислителя металла (йод, соединения меди (II)) за счет восстановления расходуемого окислителя. В начале процесса лимитирующей стадией является химическая реакция окисления олова, в последующем – отвод продукта реакции в жидкую фазу. Кроме того, в качестве возможных промежуточных стадий основного процесса исследованы сложные химические гетерогенные процессы взаимодействия оксидов олова (II, IV) и солей олова (II) в органических средах с карбоновыми кислотами в отсутствие и в присутствии соединений меди (II) в качестве окислителя. В этом случае лимитирующими квазиравновесными стадиями являются адсорбция реагента и отвод продукта в жидкую фазу. В присутствии соединений меди (II) на различных этапах процесс лимитируется доставкой реагентов в зону реакции и отводом продуктов - солей олова (IV) - в жидкую фазу. Введение стимулирующих добавок органических веществ различной природы (амины или амиды) ускоряет процесс и предопределяет состав и выход солей олова (II). Установлено, что на макрокинетические характеристики гетерогенных процессов взаимодействия оксида олова (IV) с минеральными и карбоновыми кислотами в органических средах основное влияние оказывают не химические, а физико-химические факторы, так как процессы протекают в

диффузионном режиме, лимитирующей стадией которых является доставка кислоты в зону реакции.

Изложение полученного и представленного в работе большого по объему материала дано грамотно и в логической последовательности. Уровень обсуждения полученных результатов проведен с позиций современных представлений о природе химического взаимодействия в сложных гетерогенных системах, что свидетельствует о серьезной научной и методологической подготовке автора, о понимании и глубине проникновения в существо решаемой проблемы, о научной квалификации и эрудиции, позволяющих успешно решать сложные научные задачи.

Тема диссертации, отвечающая ей цель и задачи, решаются с помощью грамотно подобранных экспериментальных методов. Исследования, проведенные в работе, обсуждение полученных результатов и сделанные выводы в полной мере отвечают заявленной 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».

Содержание публикаций доведены до сведения научной общественности и соответствуют информации, представленной в автореферате и диссертации.

Замечания и вопросы по диссертационной работе:

1. В аналитическом обзоре диссертации есть упоминание о ранее исследованном гетерогенном процессе окисления олова йодом, однако в дальнейшем не приводятся сравнительных данных об этом процессе. В чем новизна Ваших исследований?

2. В работе для идентификации образующихся химических соединений использованы современные физические методы анализа, требующие высокой квалификации оператора. Следовало бы уточнить, в какой лаборатории выполнены эти исследования?

3. Вместо описания методики проведения эксперимента во второй главе приводятся пооперационные схемы эксперимента. Чем обусловлен такой выбор представления материала?

4. В третьей главе в качестве окислителя олова используется основной карбонат меди в кислом водном растворе. Сохраняется ли при этом его химическая форма?

5. На с. 76 приведена схема 3.23 макроциклической стадии окисления олова в присутствии двух окислителей: йода и соли олова (IV), но не показано

образование и вывод за пределы стадии процесса соли олова (II). Чем это обусловлено?

6. В главе 3 на с. 81 было бы желательно провести корреляцию между окислительной способностью расходуемого окислителя и скоростью процесса окисления, так как экспериментальные данные для этого имеются.

7. В работе на основе экспериментальных данных показано, что небольшие в сравнении с исходными реагентами добавки органических веществ могут оказывать значительное влияние на макрокинетические характеристики исследованных процессов, но не обсуждается механизм такого влияния?

8. В тексте встречаются отдельные неточности. Так, в подписи к рис. 3.20, 3.22, 4.1 не указано, в каком растворителе проведено окисление олова.

Отмеченные недостатки и замечания не снижают ценности диссертации, представляющей собой законченную научно-исследовательскую работу в области физической химии, результаты которой могут быть использованы для разработки технологических процессов получения солей олова (II, IV). Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

По объему экспериментальных исследований, новизне научных результатов, квалифицированному уровню обсуждения и сделанным выводам диссертация Агеевой Лилии Сергеевны удовлетворяет всем требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, доцент,
ведущий научный сотрудник
лаборатории методов концентрирования
института геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского
Российской академии наук

01.06.20



/Валерий Михайлович Шкинев/

119991, Москва, ул. Косыгина, д.19

Тел.: 499-9397041 (служебный), e-mail: vshkinev@mail.ru

На обработку персональных данных согласен

*Подпись заверено
Директор ИГХи РАН*



Ю.А. Косыгина