

Отзыв официального оппонента

на диссертацию Годунова Евгения Борисовича

«Влияние стехиометрического состава оксидов марганца на скорость взаимодействия с серноокислыми растворами, содержащими щавелевую и лимонную кислоты», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Годунова Е.Б. посвящена изучению влияния стехиометрического состава оксидов марганца на скорость их взаимодействия с серноокислыми растворами, содержащими щавелевую и лимонную кислоты. Эта физико-химическая проблема решена с привлечением разнообразных современных методов физико-химических исследований, таким образом, работа относится к области физической химии.

Совершенствование методов утилизации возрастающих количеств отработанных марганецсодержащих химических источников тока невозможно без изучения кинетики и механизма процессов растворения MnO_2 и других оксидов марганца. Следовательно, **актуальность** данной диссертационной работы сомнений не вызывает, а результаты, полученные автором, представляют как теоретический, так и практический интерес. Использование применяемых в работе органических кислот в качестве восстановителей, ускоряющих растворение оксидов марганца, перспективно для развития технологий, включающих выщелачивание марганца.

Полученные в работе результаты исследования кинетики растворения оксидов марганца и выявленные электрохимические закономерности их поведения в серноокислых растворах при различных условиях, в том числе в присутствии органических кислот-восстановителей, отличаются **новизной и практической значимостью**.

Совокупность полученных результатов открывает новые возможности для развития на отечественных предприятиях технологии утилизации отходов, содержащих оксиды марганца, с последующим получением товарных соединений марганца. **Достоверность** полученных в работе результатов обеспечивается широким использованием в работе современных физико-химических методов, а также сопоставлением полученных данных с известными из литературных источников.

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав (литературный обзор; объекты и методы исследования; три главы с описанием полученных экспериментальных результатов и их обсуждением), выводов и списка цитированной литературы (386 ссылок, включая 27 публикаций последних пяти лет).

В литературном обзоре на 48 страницах достаточно полно отражены современные данные по исследованию взаимодействия оксидов марганца разного стехиометрического состава с органическими кислотами. Обзор содержит ссылки, как на классические публикации, так и достижения последних лет. Он заканчивается выводами, в которых обоснована необходимость проводимых в работе исследований и выбор направления научного поиска.

Вторая глава диссертации посвящена достаточно подробной характеристике объектов и методов исследования. На 37 страницах дано описание используемых в работе методик кинетических экспериментов, исследования кислотно-основных равновесий, электрохимических и адсорбционных закономерностей, даны характеристики реагентов (оксиды марганца и кислоты) обоснован их выбор.

В главах 3-5 на 99 страницах представлено обсуждение результатов. Установлена связь между скоростью растворения оксидов и долей в их составе кислорода, а также величиной рН нулевого заряда. Выявлены закономерные связи между свободной энергией образования оксидов, а

также потенциалом на границе оксид-раствор и их составом. Определены константы кислотно-основных равновесий и установлена их зависимость от состава оксидов. Вскрыт механизм взаимодействия оксидов марганца с растворами серной кислоты.

Материал изложен логически последовательно достаточно полно и научно обоснованно. В целом, работа производит положительное впечатление.

Результаты диссертации опубликованы в 5 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, и апробированы на 10 всероссийских и международных конференциях.

Автореферат достаточно полно отражает основное содержание работы.

Среди основных **достижений** диссертационной работы можно выделить следующее.

1. Выявлено влияние стехиометрического состава оксидов марганца на скорость взаимодействия с сернокислыми растворами и представлена формула, описывающая данную зависимость.
2. Изучено влияние восстановителей (щавелевой и лимонной кислоты) на кинетику взаимодействия оксидов марганца с сернокислыми растворами при различных значениях концентрации кислоты, величины рН раствора и температуры.
3. Установлены кинетические особенности взаимодействия оксидов марганца с растворами серной кислоты в различных условиях.
4. Определены оптимальные значения концентрации кислот, величины рН раствора и температуры для наиболее полного извлечения марганца из исследуемого образца.
5. На основании моделирования взаимодействия оксидов марганца с растворами серной кислоты сформулированы обоснованные предположения о механизме растворения.

6. В результате исследования разработан новый способ переработки марганецсодержащих отходов источников тока и получен на него патент, что подтверждает значимость для науки и производства полученных автором диссертации результатов

По диссертации имеются **замечания и вопросы:**

По оформлению диссертации:

1. Представляется неоправданным помещению в литературный обзор большого количества рисунков (более двух десятков), опубликованных в печати разными авторами. Достаточно имеющихся ссылок на источники.
2. В тексте немало стилистических и грамматических ошибок (название главы 2, 1-й абзац стр.39, фраза на стр. 63 с 7-ой строки снизу и др.).
3. Встречаются искаженные и устаревшие размерности (рис. 2.4; рис. 2.7; кДж/г-атом, стр.98,100), а точность аналитических весов почему-то ограничена 0,01 г (стр. 61).

По содержанию работы:

4. Одной из целей работы (стр.7) названо изучение влияния нестехиометрического состава оксидов марганца на скорость их взаимодействия с серной кислотой. На стр. 60-63 показано, что синтезированы для исследований нестехиометрические оксиды. Влияет ли степень нестехиометричности оксида, например MnO_2 , на скорость его растворения в серной кислоте?
5. По ИК данным спектроскопии и термогравиметрии (стр. 64 рис. 2.1 и стр. 69 рис. 2.3) синтезированные оксиды марганца содержат воду, что указывает на их склонность к гидратации. Стадия гидратации - первая в механизме взаимодействия оксидов марганца с серной кислотой (стр. 152). Какие массовые доли адсорбированной и химически связанной воды на оксидах марганца показали кривые

TG рис. 2.3?

6. На рис. 3.16 и в тексте (стр. 131) встречаются значения концентрации серной кислоты, превышающие 20 моль/дм^3 . Какое максимальное значение имела концентрация серной кислоты, используемой в опытах по растворению оксидов марганца?
7. В работе исследовано ускоряющее влияние двух карбоновых кислот на растворение пиролюзита в серной кислоте, обусловленное их восстановительной способностью. Почему выбор остановлен на этих кислотах? Какие ещё соединения можно было использовать в качестве восстановителей?

Заключение

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы и не меняют положительной оценки, высказанной ранее. Оценивая диссертацию в целом, считаю, что она выполнена на достаточно высоком научном уровне с привлечением современных методов и является законченным исследованием. Выводы работы обоснованы; результаты и подходы, представленные в работе, могут быть использованы при разработке новых методов и способов переработки отработанных химических источников тока марганцево-цинковой системы. Автореферат и публикации полностью отражают основные результаты исследований.

Тема работы соответствует паспорту специальности 02.00.04 «Физическая химия» номенклатуры специальностей научных работников и частях: 7 – «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация» и 10 – «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции».

По актуальности поставленных задач, научной новизне и практической значимости работа Годунов Евгения Борисовича

удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9-14).

Считаю, что Годунов Евгений Борисович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент
заведующий кафедрой химии
Тверского государственного
технического университета,
доктор химических наук, профессор

В. И. Луцик

Почтовый адрес: 170023, г. Тверь, проспект Ленина, д. 25;
электронная почта: vlutsik@list.ru;
тел.: (4822)44-93-25;
факс: (4822)44-93-36.

Подпись В. И. Луцика заверяю,
Ученый секретарь ФГБОУ ВПО «ТвГТУ»,
доктор технических наук, профессор

А. Н. Болотов

Подпись Луцика В. И.
УДОСТОВЕРЯЮЩАЯ
Учёный секретарь Совета
Тверского государственного
технического университета