

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора по научной работе
Института металлургии и
материаловедения им. А. А. Байкова РАН
чл.-корр. РАН, д. т. н. С. М. Баринов



« 3 » февраля 201 5 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Годунова Евгения Борисовича «Влияние стехиометрического состава оксидов марганца на скорость взаимодействия с сернокислыми растворами, содержащими щавелевую и лимонную кислоты», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — Физическая химия

Диссертационная работа Годунова Е.Б. посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию влияния стехиометрического состава оксида марганца на скорость растворения в растворах серной кислоты разных концентраций, содержащих органические кислоты (щавелевую и лимонную). Несмотря на имеющиеся работы, посвященные оксидам марганца, вопросы механизма взаимодействия и природы лимитирующей стадии остаются неизученными. В этой связи неизвестны оптимальные условия процессов выщелачивания соединений марганца из обедненных руд и отработанных марганецсодержащих химических источников тока. Характерной особенностью проводимых исследований являются процессы, относящиеся к

разделу гетерогенных реакций, для которых не изучена природа лимитирующей стадии.

Актуальность темы исследования определяется огромным научным и практическим интересом к гидрометаллургическим процессам выщелачивания соединений марганца из оксидно-марганцевой руды и отработанных марганецсодержащих химических источников тока. В настоящее время оптимальные условия проведения процессов растворения оксидов марганца в сернокислых растворах и ее растворах, содержащих органические кислоты (щавелевую и лимонную) не выявлены; не изучена природа кислотно-основных свойств оксидов марганца разной стехиометрии, адсорбция, электрохимические свойства оксидов марганца, которые позволили бы выявить механизм растворения. Одним из трудных вопросов является математическое описание процессов взаимодействия оксидов марганца с растворами серной кислоты разных концентраций, что не позволяет предложить технологические рекомендации проведения процессов выщелачивания. В этой связи предлагаемая тема является актуальной и вносит заметный вклад в решение ряда проблем гидрометаллургической отрасли промышленности.

Связь работы с планами соответствующей отрасли науки и народного хозяйства. Проведенные теоретические и экспериментальные исследования соответствуют области гидрометаллургии и паспорту ВАК по специальности 02.00.04 – Физическая химия. Полученные результаты работы позволяют найти решения для получения чистых оксидов марганца и его соединений, которые необходимы для металлургической промышленности. Например, добавки марганца к разным сталям резко повышают их износостойкость. В России ощущается нехватка сырьевой базы для обеспечения технологических процессов.

Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

- Экспериментально выявлены кинетические закономерности, позволившие установить, что присутствие щавелевой и лимонной кислот в сернокислых растворах значительно увеличивает скорость процесса растворения путем изменения потенциала двойного электрического слоя и концентрации ионов H^+ .
- Найдено, что в процессе растворения оксиды марганца изменяют свой состав, до состава с минимальным значением потенциала на границе раздела оксид марганца/раствор для полного растворения.
- Выведена взаимосвязь между стехиометрическим и нестехиометрическим составом (x) и термодинамикой (ΔG) образования оксидов марганца (MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2) из простых веществ и электрохимическим ($E_{Ox/Red}$) потенциалом на границе оксид/раствор.
- Разработаны и предложены механизмы растворения оксидов марганца в сернокислых растворах на основе их кислотно-основных свойств, адсорбции ионов водорода и органических кислот на оксидах марганца в растворах серной кислоты, позволившие установить, что скорость растворения определяется электрохимическими характеристиками процесса перехода ионов $Mn(II)$ в раствор.
- Разработаны и предложены оптимальные условия выщелачивания оксидно-марганцевого сырья на основе кинетических и электрохимических результатов при разных значениях величины pH раствора и потенциалах на границе оксид/электролит.

Значимость для науки и производства полученных автором диссертации результатов.

По результатам экспериментальных данных были выявлены технологические режимы переработки отработанных марганецсодержащих химических источников тока (МХИТ).

Обоснованы оптимальные параметры процесса выщелачивания марганца из оксидно-марганцевых руд и отработанных МХИТ в смесях серной и щавелевой кислот ($C(H_2C_2O_4) = 0.005$ моль·л⁻¹, $C(H_2SO_4) = 0.2$ моль·л⁻¹, $T = 353$ К, pH 1.6 ± 0.1); серной и лимонной кислот ($C(C_6H_8O_7) = 0.8$ моль·л⁻¹, $C(H_2SO_4) = 0.2$ моль·л⁻¹, $T = 353$ К, pH 2.4 ± 0.1).

Получен патент на применение смеси щавелевой и лимонной кислоты (Пат. № 2431690 РФ).

Проведено моделирование зависимости скорости растворения оксида марганца (IV) от величины рН раствора (при постоянной концентрации органической кислоты и постоянном значении температуры), от концентрации органической (щавелевой или лимонной) кислоты (при постоянной концентрации серной кислоты, величине рН раствора и температуре) и от значения температуры (при постоянном значении величины рН раствора, концентрации серной кислоты и органической (щавелевой или лимонной) кислоты). Предложены механизмы процесса растворения оксида марганца (IV) в органических кислотах при постоянной концентрации серной кислоты и эмпирические уравнения зависимости удельной скорости растворения оксида марганца (IV) от концентрации ионов органических кислот, температуры и электрохимических параметров.

По полученным данным авторами был получен патент на применение смеси щавелевой и лимонной кислоты (Пат. № 2431690 РФ) для комплексной утилизации отработанных химических источников тока марганцево-цинковой системы.

Объем полученного экспериментального материала и интерпретация полученных результатов, позволяет считать диссертационную работу интересным и завершенным научным исследованием.

Общие выводы диссертации подытоживают результаты выполненного автором экспериментального и теоретического исследования, вполне обоснованы, достоверны и не вызывают сомнений.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключений.

Обоснованность экспериментальных и теоретических данных достигается применением современных методов физико-химического анализа (ИК-спектроскопия, термоанализ, рентгенофазовый анализ, электрохимические методы, методы потенциометрического титрования, адсорбционные методы и др.).

Достоверность математических моделей, применяемых в диссертации, достигается использованием методов диагностики и критериев (например, критерия Фишера). При использовании математических моделей для описания экспериментальных результатов использовали современные математические методы обработки данных.

Оценка содержания диссертации, ее завершенность в целом, замечания по оформлению.

Анализ данных, представленных в диссертации, показывает, что было установлено впервые влияние стехиометрического состава оксида марганца на термодинамические, электрохимические параметры, кинетические закономерности сернокислотного растворения; влияние концентрации серной кислоты, температуры, величины рН раствора и потенциала на границе оксид/электролит на реакционную активность оксидов марганца разного стехиометрического состава; проведено моделирование процессов растворения оксидов марганца в сернокислых растворах на основе изучения их кислотно-основных свойств.

Полученные результаты в диссертации соответствуют высокому уровню проводимых экспериментальных исследований и имеют завершенный характер.

К недостаткам диссертационной работы следует отнести:

1) В работе изучены кислотно-основные свойства оксидов марганца (глава 4) и рассматривается 4 кислотно-основных равновесия, возникающие на границе оксид/электролит. Почему автор ограничился только этими 4-мя кислотно-основными равновесиями?

2) В главе 5 (стр. 173-175) диссертационной работы приводятся ИК-спектры комплексных соединений ионов Mn (II, III) с щавелевой кислотой и дается их расшифровка. Было бы желательно дать более подробное описание полученных комплексных соединений.

3) В качестве объектов кинетических исследований (глава 3) растворения в серной кислоте с заданными концентрациями выбраны оксиды марганца разного стехиометрического состава. Целесообразно было бы сравнить их с кинетикой растворения оксидно-марганцевых руд для получения необходимых данных и использования их в практике.

4) В диссертации (глава 5) рассматриваются электрохимические кривые растворения оксида марганца (IV) в сернокислых растворах щавелевой кислоты разной концентрации. Почему не были проведены подобные исследования, но в сернокислых растворах лимонной кислоты?

Эти замечания не влияют на положительную оценку выполненной работы и не ставят под сомнение основные выводы диссертации.

Соответствие автореферата основным положениям диссертации.

Материал, представленный в автореферате, полностью совпадает с результатами полученными при проведении экспериментальных результатов, и описанными в диссертации. Вывод реферата и диссертации совпадают.

Диссертация написана ясным языком, четко структурирована. Каждая глава заканчивается содержательными выводами, что облегчает понимание материала.

Автореферат правильно отражает содержание диссертации. Диссертация в целом представляет собой научный труд, в котором содержится решение задачи, имеющее существенное значение для получения соединений марганца. Основные результаты опубликованы в открытой печати в ведущих отечественных и зарубежных журналах. Работа удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Е.Б.Годунов заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Подтверждение опубликованных основных результатов диссертации в научной печати.

По материалам диссертации было опубликовано 18 работ, из которых 6 опубликовано в журналах из перечня ВАК, остальные 11 являются публикациями тезисов и конференций.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней.

Таким образом, диссертация Годунова Е.Б. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задач, связанных с разработкой оптимальных условий растворения оксидов марганца в серной кислоте, содержащей органические кислоты, имеющей существенное значение для соответствующих отраслей знаний по химии и гидрометаллургии, что соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения искомой степени.

Работа обсуждалась на совместном коллоквиуме лабораторий № 1, № 5 и № 21 ИМЕТ РАН (протокол № 1 от «2» февраля 2015 года).

Отзыв составлен заведующим лабораторией № 1 ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, д.т.н. Садыховым Г.Б.

Зав. лабораторией № 1 ИМЕТ РАН, д.т.н.

Г.Б. Садыхов

Подпись зав. лаб. № 1 ИМЕТ РАН, д.т.н. Г.Б. Садыхова заверяю

Зав. канцелярией

«2» февраля 2015

