

УТВЕРЖДАЮ

Вр.и.о. директора Федерального
государственного бюджетного учреждения
науки Института общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова Российской
академии наук

д.х.н.

В.К. Иванов

« 15 » сентября 2015 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук на диссертационную работу Голубиной Елены Николаевны «Экстракция при локальных механических воздействиях на межфазный слой», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.02 –Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

В связи с вовлечением в производство все более обедненного природного сырья становится актуальной проблема его переработки. Это относится также к выделению редкоземельных элементов (РЗЭ), для извлечения, разделения и очистки которых чаще всего используются методы жидкостной экстракции. Наряду с совершенствованием существующих технологических экстракционных схем актуальной задачей является разработка новых высокотехнологичных способов проведения жидкостной экстракции с более высокой эффективностью, способных заменить традиционные подходы. Основные усилия автора были направлены на разработку нового варианта практической реализации экстракции РЗЭ, основанного на локальном подводе механической энергии в межфазный слой гетерогенной жидкостной системы.

При разработке экстракционных методов необходимо учитывать межфазные явления; протекающие в экстракционных системах, которые влияют на интенсивность межфазного массообмена, поэтому в диссертации большое внимание уделено изменению интенсивности проявления межфазных явлений при локальном колебательном воздействии в межфазном слое.

В крайне негативном явлении для технологии экстракции РЗЭ таком, как накоплении межфазных образований в переходной области, автор увидел потенциальную возможность получения в межфазном слое материалов с новыми свойствами, что позволило определить возможные пути ее практической реализации. Выделенные материалы межфазных образований апробированы как материалы модифицирования различных поверхностей.

Таким образом, **актуальность** темы диссертационной работы Е.Н. Голубиной не вызывает сомнений и определяется необходимостью совершенствования способов реализации экстракции применительно к выделению редкоземельных элементов.

Состав и содержание диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав (литературного обзора, методик проведения эксперимента и 3 глав обсуждения результатов), выводов, списка цитированной литературы (382 источника) и приложений. Объем диссертации составляет 345 страниц, включая 238 рисунков и 29 таблиц.

Во введении отражены актуальность решаемой проблемы; цель и задачи работы; научная новизна и практическая значимость результатов работы, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора.

В первой главе «Литературный обзор» (с. 12 - 47) представлен критический анализ литературных данных по теме диссертационной работы. Представлены данные по кинетике и механизму экстракции РЗЭ экстрагентами различных классов. Описано влияние межфазных явлений на скорость экстракции: спонтанной поверхностной конвекции, адсорбции, эмульгирования, структурообразования в фазах и на межфазной границе. Выполнен детальный анализ существующих методов интенсификации жидкостной экстракции.

Во второй главе (с. 48 - 77) детально описан широкий набор используемых автором экспериментальных установок и методик проведения экспериментов, большинство из которых являются оригинальными.

В третьей главе (с. 78 - 163) представлены данные по кинетике экстракции РЗЭ растворами ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) или три-н-бутилфосфатом (ТБФ) и по накоплению РЗЭ в межфазном слое при колебательном воздействии в динамическом межфазном слое и в его отсутствии. Автором обнаружена способность усиления колебаний межфазной границы жидкость-жидкость. Определены факторы, влияющие на резонансную частоту, и установлена связь между резонансной частотой и межфазным натяжением.

Способность межфазной поверхности проявлять резонансное свойство позволила разработать метод повышения скорости экстракции РЗЭ. В поле локальных колебаний резонансной частоты скорость экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК увеличивается в 2 - 5 раз в зависимости от времени и начальных условий процесса. Зависимость коэффициента ускорения от времени имеет три области. В период развития в системе спонтанной

поверхностной конвекции (СПК) и разрушения межфазной пленки величина коэффициента ускорения экстракции близка к 5, а в период формирования межфазного слоя эффект влияния значительно ниже, коэффициент ускорения экстракции составляет 1.2 - 2. При извлечении РЗЭ растворами ТБФ коэффициент ускорения экстракции снижается и к 60 мин величина эффекта не высока и составляет около 1.2. При исследовании влияния различных факторов, автором определены условия проведения экстракции РЗЭ, при которых достигается максимальная степень их извлечения. В диссертационной работе показано, что влияние механических колебаний более эффективно в статичной системе, чем в проточной, что связано с большей степенью обновления межфазной поверхности в проточной системе.

Несомненным достоинством работы является сравнительный анализ влияния механических колебаний резонансной частоты и перемешивания на скорость экстракции РЗЭ, который указывает на высокую роль межфазного слоя и подтверждает предположение, что основное сопротивление массопереносу обусловлено протекающими в нем процессами. Кроме того, полученная зависимость показывает, что локальное колебательное воздействие в межфазном слое является более эффективным методом интенсификации процесса извлечения РЗЭ, чем перемешивание фаз.

Автором рассмотрено влияние различных факторов на увеличение скорости извлечения РЗЭ при колебательном воздействии на межфазный слой - гидродинамическая обстановка в межфазном слое; степень обновления поверхности вследствие образования вблизи вибратора локальных зон, свободных от межфазных образований; скорость частичного эмульгирования; площадь межфазной поверхности. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что при локальном колебательном воздействии накопление РЗЭ в межфазном слое увеличивается почти в 2 раза. Следует отметить, что в целом успешно реализован новый подход к проведению процесса извлечения РЗЭ.

В четвертой главе диссертации (с. 164 - 230) представлены результаты исследования интенсивности межфазных явлений при локальном колебательном воздействии в межфазном слое и при его отсутствии. Межфазные явления тесно связаны между собой и рассматриваются автором совместно. Несомненным достоинством работы является построение ее от простых систем к более сложным. Сначала рассматривается модельная система минеральная кислота-вода-разбавитель, в которой возможно протекание самопроизвольного эмульгирования и спонтанной поверхностной конвекции. Затем система усложняется, путем добавления экстрагента и автор учитывает его адсорбцию. Рассмотрение системы РЗЭ-вода/экстрагент-разбавитель привело к необходимости учета структурообразования в контактирующих фазах.

При изучении спектрального состава спонтанной поверхностной конвекции автором определены собственные частоты колебаний межфазной поверхности, что позволило доказать существование резонансной частоты. Проведено математическое доказательство возможности частичного диспергирования гетерогенной жидкостной системы при развитии спонтанной поверхностной конвекции. Обосновано протекание в органической фазе процессов коагуляции и полимеризации, приводящих к образованию гелеобразной структуры. Установлено влияние локального колебательного воздействия в межфазном слое на структурообразование. Под действием локального колебательного воздействия в межфазном слое возникающая временная структура разрушается и при достаточной мощности распадается на агрегаты. Рассмотрение межфазных явлений и изменение их интенсивности позволило автору выяснить влияние межфазного слоя и межфазных явлений на скорость экстракции РЗЭ.

В пятой главе (с. 231 - 307) представлены данные по исследованию свойств межфазного слоя и материала межфазных образований, извлеченных из переходного слоя экстракционной системы, и влиянию локального колебательного воздействия на их свойства. В частности, показано, что в поле механических колебаний наблюдается уменьшение толщины межфазного слоя, т.е. увеличивается вероятность его частичного разрыва, делая вновь доступным контакт фаз, что приводит к увеличению скорости экстракции. Однако, как отмечается автором, это не является единственной причиной и возможно изменение и других свойств межфазного слоя. Полученные данные позволили Е.Н. Голубиной рассматривать межфазный слой в качестве «микрореактора» для синтеза вещества. Автором установлен эффект – изменение структуры и свойств ДМС при колебательном воздействии в межфазном слое.

Несомненный научный интерес представляют впервые полученные диссертантом результаты по свойствам материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)-фосфатов лантаноидов. Определен целый ряд физико-химических свойств материала межфазных образований, а именно, температура плавления, электропроводность, плотность, магнитная восприимчивость, смачивающая способность. Локальное колебательное воздействие в межфазном слое позволило получать материал лантаноидной соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты с безволокнутой структурой, с более плотной упаковкой частиц, более высокой плотностью, температурой плавления, магнитной восприимчивостью; более низкой электропроводностью. Кроме того, автором отмечается возможность регулирования процессов самоорганизации с помощью локального колебательного воздействия в межфазном слое. Диссертация завершается выводами, отражающими теоретическую и практическую значимость работы.

Научная новизна работы заключается в установлении эффекта повышения скорости экстракции РЗЭ при локальном колебательном воздействии в межфазном слое, определении резонансной частоты и доказательстве ее существования, возможности использования резонансной частоты в качестве критерия состояния межфазного слоя. Установлены возможности изменения структуры и свойств межфазного слоя при локальном колебательном воздействии. Определены свойства материала межфазных образований на основе ди(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов, извлеченных из переходного слоя экстракционной системы.

Практическая значимость работы заключается в разработке способа интенсификации процесса извлечения РЗЭ в статичной и проточной системах путем локального колебательного воздействия в межфазном слое, который может быть использован при разработке высокоинтенсивных экстракторов. Установлена способность материала межфазных образований модифицировать твердые поверхности различных изделий, придавая им водоотталкивающую способность. Получены материалы межфазных образований в поле механических колебаний резонансной частоты с улучшенными свойствами: регулируемой способностью к смачиванию, более высокой магнитной восприимчивостью. Установлена возможность подавления структурообразования в фазах путем локального колебательного воздействия в межфазном слое, способствующего решению инженерных задач, в частности, снижения энергозатрат на перемешивание и перекачивание фаз системы.

Представленная диссертационная работа содержит большой объем экспериментальных исследований и имеет завершённый характер. В ней получены результаты, обеспечивающие решение важной прикладной задачи в области извлечения РЗЭ и получения материалов на основе РЗЭ с принципиально новыми свойствами, важной в плане совершенствования технологии извлечения и разделения РЗЭ.

Диссертационная работа Е.Н. Голубиной хорошо оформлена и написана научным языком, материал изложен логично и последовательно. Достоверность полученных в работе данных не вызывает сомнения.

Представленные автором разработки имеют несомненный научный и практический интерес в области разработки новой экстракционной аппаратуры и в области нанохимии РЗЭ и материалов на их основе и могут быть использованы в ряде организации ФГУП «ВНИИНМ» им. А.А. Бочвара, ГУП НПО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», ГЕОХИ РАН им. А.И. Вернадского, ИХТРЭМС РАН, а также на радиохимических предприятиях и в научно-исследовательских центрах, занимающихся исследованиями в области извлечения, концентрирования и выделения редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Автореферат отражает основные положения диссертационной работы.

По материалам диссертации опубликовано 114 научных работ, в том числе 21 статья в журналах перечня ВАК, получено 5 патентов РФ на изобретение. Сделаны доклады на международных и всероссийских конференциях.

По диссертационной работе Е.Н. Голубиной имеется ряд замечаний и пожеланий:

1. В диссертационной работе локальный подвод энергии осуществляется в межфазный слой, однако осталось не ясным, как осуществлялся контроль установки вибрирующего элемента, поскольку представленные на рис. 3.54 данные показывают, что эффект интенсификации процесса сильно зависит от положения вибрирующего элемента. Не ясно также, какая фаза обозначается как «С».
2. На практике для подавления процесса формирования межфазных образований в систему вводятся алифатические спирты. Сохранится ли интенсифицирующее действие механических колебаний в данных системах?
3. Отсутствуют данные по адгезионной способности материала межфазных образований на твердой поверхности. Насколько долговечными являются данные покрытия? Осталось также неясным насколько ровным является покрытие на границе с воздухом, какова его пористость.
4. При интерпретации результатов по изучению свойств материала межфазных образований при колебательном воздействии в межфазном слое автор утверждает, что изменяется структура и размер частиц. Изменение структуры подтверждается дифрактограммами, а размер частиц в работе не указан. Следовало бы сделать фотографические изображения частиц в материале межфазных образований с помощью просвечивающей электронной микроскопии.
5. В диссертации используется много сокращений и аббревиатур, поэтому было бы целесообразно привести список принятых сокращений.

Сделанные замечания не снижают общего положительного впечатления от диссертационной работы и не снижают научной ценности полученных результатов.

Диссертационная работа Е.Н. Голубиной является квалификационной работой, полностью отвечающей требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года) с учетом соответствия паспорту специальности 05.17.02 - Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов в части Формулы специальности «создание и совершенствование технологических схем, ресурсо-, энергосбережение, охрана окружающей природной среды в технологии редких и радиоактивных элементов», и области исследования «конверсия достижений технологии редких металлов и ядерной технологии, использование опыта

эксплуатации типичных для данной отрасли промышленности процессов (сорбция, экстракция, плазменные, пламенные процессы и т.п.) для создания малоотходных, ресурсосберегающих технологических схем других отраслей промышленности», в которой решены задачи, имеющие важное значение для совершенствования технологии выделения и разделения РЗЭ. Ее автор - Голубина Елена Николаевна заслуживает присуждения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Отзыв на докторскую диссертацию Е.Н. Голубиной был рассмотрен и утвержден на расширенном семинаре лаборатории химии и технологии экстракции Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук 22.07.2015 (протокол № 4).

Главный научный сотрудник лаборатории
химии и технологии экстракции ИОНХ РАН
доктор технических наук, профессор

А.Е. Костянян

Заведующий лабораторией
химии и технологии экстракции ИОНХ РАН
доктор химических наук
академик РАН

А.И. Холькин

Костянян Артак Ераносович, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории химии и технологии экстракции ИОНХ РАН (Москва, Ленинский пр. 31, раб. тел. 495-955-4834, e-mail: kost@igic.ras.ru)

Холькин Анатолий Иванович, доктор химических наук, академик РАН, заведующий лабораторией химии и технологии экстракции ИОНХ РАН (Москва, Ленинский пр. 31, раб. тел. 495-952-2341, e-mail: kholkin@igic.ras.ru)