

**Отзыв официального оппонента
о диссертации Голубиной Елены Николаевны**

«Экстракция при локальных механических воздействиях на межфазный слой»,
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных
элементов

Диссертационная работа Е.Н. Голубиной посвящена развитию нового и довольно необычного подхода к интенсификации экстракции редкоземельных элементов (РЗЭ) с важнейшими промышленными экстракционными реагентами, ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой (Д2ЭГФК) и три-н-бутилфосфатом (ТБФ) - использованию внешних механических колебаний.

Хорошо известная проблема, осложняющая экстракцию РЗЭ в этих системах - возникновение структурно-механического барьера для массопереноса, связанного с накоплением сравнительно малорастворимого вещества в динамическом межфазном слое (ДМС) и образованием межфазных пленок. **Актуальность и практическая значимость** исследований, направленных на устранение или хотя бы снижения такого барьера несомненны.

Работа изложена на 375 стр., включает пять глав и приложения.

Глава 1 дает обзор литературы о кинетике экстракции РЗЭ, соответствующих межфазных явлениях и методах интенсификации экстракции. Обзор представляется достаточно полным; список цитированной литературы насчитывает 382 публикации.

В главе 2 представлено описание экспериментальных методов исследования кинетики экстракции РЗЭ при локальном колебательном воздействии на динамический межфазный слой (ДМС), а также методики изучения свойств ДМС, контактирующих фаз и межфазных образований.

В Главе 3 приводятся результаты исследования кинетики экстракции ряда РЗЭ с Д2ЭГФК и ТБФ, а также накопления металлов в ДМС как в обычных условиях, так и в присутствии колебательного (механический вибратор, позиционированный на границе раздела фаз) воздействия. Показано наличие эффекта интенсификации извлечения металлов под действием механических колебаний, систематически изучены различные факторы, влияющие на величину эффекта. Чрезвычайно интересно, что интенсификация экстракции в

присутствии внешних колебаний носит резонансный характер - существуют оптимальная (и разная для разных систем) частота колебаний. Рассматривается влияние природы разбавителя, концентрации реагента и природы металла на "коэффициент ускорения экстракции" (название явно неудачное - см. замечание 3 ниже). Показано, что коэффициент этот зависит от времени и даны объяснения зависимости.

Наряду с извлечением металлов в органическую фазу изучены и процессы их накопления в ДМС в отсутствие и в присутствии внешних колебаний. Проведены эксперименты по интенсификации не только в статической, но и в проточной системе (с ламинарным течением) и в системе с перемешиванием контактирующих фаз

Глава 4 посвящена специфике межфазных явлений в экстракционных системах и влиянию на них механических колебаний. Автор приводит результаты изучения спонтанной поверхностной конвекции (СПК), структурообразованию, эмульгированию и др. Охарактеризован спектральный состав СПК и обсуждена его возможная связь с эффектом внешнего колебательного воздействия. Исследованы реологические свойства водной и органической (экстракт) фаз, электропроводность водной фазы.

В главе 5 обсуждается влияние внешних колебаний на толщину ДМС и на свойства межфазных образований. Отдельно анализируется возможная структура материала, накапливающегося на границе раздела, его дисперсные и коллоидно-химические свойства (с привлечением данных РФА, АСМ и ИК-спектроскопии, измеренных температур плавления и углов смачивания, электропроводности и магнитной восприимчивости).

В целом диссертационная работа производит впечатление серьезного, многопланового исследования.

Научная новизна и теоретическая значимость работы очевидны. Впервые установлено, что локальное колебательное воздействие на границу раздела несмешивающихся фаз позволяет интенсифицировать извлечение лантаноидов из водных растворов. Особенно интересно показанное автором явление резонансного усиления эффекта при определенной частоте внешнего колебательного воздействия. Впервые получены разнообразные данные по свойствам материала межфазных образований, возникающих при экстракции.

Большое по объему и непростое по экспериментальной технике исследование выполнено аккуратно, **достоверность результатов и обоснованность выводов и рекомендаций**, сформулированных в диссертации, не вызывают сомнения. Автор использовал целый ряд экспериментальных методов и теоретических подходов, в том числе расчетных. Очевидна и **значимость полученных автором результатов для науки и производства**: предложенный подход к интенсификации экстракции и обнаруженные закономерности могут быть использованы при разработке новых экстракционных аппаратов и систем, включая системы микрофлюидики.

Основные положения диссертации нашли достаточно полное отражение в публикациях (всего их 114, в том числе 21 статья в журналах перечня ВАК, 5 патентов РФ, 33 статьи в сборниках научных трудов и 55 тезисов докладов на научных конференциях). Материалы работы докладывались на ряде Международных, Всероссийских и иных конференций (в том числе дважды – на важнейшей профильной, International Solvent Extraction Conference, ISEC). Автореферат соответствует содержанию диссертации.

По работе можно сделать ряд замечаний и сформулировать несколько вопросов.

1. Большинство данных об интенсификации экстракции получено в условиях изначально весьма невысокого извлечения целевых элементов. Как следует из графиков, приведенных в начале Гл. 3 диссертации, степень извлечения не превышает нескольких процентов, а то и долей процента (кстати, в условиях экстракции указан начальный рН водного раствора, а желательно было бы привести конечный). Даже при наложении дополнительного колебательного воздействия с соответствующим увеличением концентрации РЗЭ в экстракте, обычно в 2-3 раза, последняя остается низкой. Действительно, и сам автор на стр. 13 автореферата пишет: «степень извлечения РЗЭ за 60 мин в отсутствие колебательного воздействия... не превышает 3 %, а в поле механических колебаний не более 10 %.».

Возникает неизбежный вопрос: насколько можно обобщить сами по себе интересные данные об интенсификации экстракции на более практически существенные степени извлечения и более близкие к реальной технологии условия? Сохранятся ли при переходе к таким условиям не только

количественные закономерности, наблюдавшиеся автором, но и качественная картина влияния механических колебаний на экстракцию?

Еще один важный вопрос состоит в том, насколько результаты, полученные в условиях тщательно контролируемой экспериментальной установки (где две находящиеся в контакте несмешивающиеся фазы или вообще не перемещиваются, или аккуратно перемешиваются каждая по отдельности, так что «воронкообразование и разрыв межфазной поверхности» не наблюдаются; стр. 53 диссертации), могут быть распространены на практические технологические условия экстракции. Действительно, даже при проведении эксперимента в проточной системе с двумя *ламинарно* текущими слоями несмешивающихся жидкостей наблюдается снижение эффекта интенсификации (стр. 13 автореферата, раздел 3.3.4 диссертации); а иногда наложение колебаний даже уменьшает извлечение (стр. 163 диссертации).

2. Автор, по-видимому, рассматривает внешнее колебательное воздействие как фактор исключительно кинетический, обеспечивающий ускорение межфазной реакции. По мнению оппонента, следовало бы принять во внимание также возможность влияния колебательного воздействия на термодинамику процесса (ведь влияние на скорость прямого и обратного процессов не обязано быть одинаковым). Наличие такого влияния легко было бы установить, сравнив "равновесные", предельные значения коэффициентов распределения РЗЭ (соответствующие полному выходу на плато кинетических кривых) в присутствии и в отсутствие внешнего воздействия.

3. В диссертации и автореферате имеется ряд опечаток и технических огрехов и неточностей. Встречаются неудачные выражения, вроде «молярной массы экстракта». Еще один пример – фраза на стр. 14 автореферата, «Коэффициент ускорения экстракции на 20 - 30% выше, чем в отсутствие колебательного воздействия.» В чем смысл этой фразы, если по авторскому же определению коэффициент ускорения есть отношение концентраций РЗЭ в экстракте при извлечении за фиксированное время в присутствии и в отсутствие колебательного воздействия? Кстати, и само название «коэффициент ускорения» для таким образом определенной величины представляется неудачным; коэффициентом ускорения логично

было бы назвать отношение характерных времен или скоростей, а не концентраций.

Высказанные вопросы и замечания не отменяют общего хорошего впечатления от работы.

Считаю, что диссертационная работа «Экстракция при локальных механических воздействиях на межфазный слой» отвечает паспорту специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов и соответствует требованиям "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор, **Елена Николаевна Голубина**, заслуживает присвоения степени доктора химических наук по специальности 05.17.02.

Официальный оппонент,

ведущий научный сотрудник

Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова,

доктор химических наук,

профессор

Химический факультет МГУ,

119992 Москва, Ленинские горы 1

E-mail: pletnev@analyt.chem.msu.ru


Тел. (495) 939-54-64


И. В. Плетнев

Декан Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова,

академик РАН,

профессор


В. В. Лунин

