

## ОТЗЫВ

официального оппонента 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 настоящее время в экстракционной технологии извлечения веществ используется эмульсионный режим. Это позволяет достичь развитой межфазной поверхности и достаточно высокой скорости процесса. Недостатками такого режима являются повышенный расход энергии, затрачиваемой на перемешивание органической и водной фаз и диспергирование, а также возможность образования стойких эмульсий, унос экстрагента и загрязнение им целевых продуктов. Известно, что основное сопротивление массопереносу в процессе жидкостной экстракции связано с формированием структурно-механического барьера - межфазных пленок, блокирующих межфазную поверхность. Традиционные подходы к снижению накоплений в межфазном слое не всегда приводят к положительному результату. Поэтому тема диссертационная работа Е.Н. Голубиной, направленной на исследование влияния локальных колебаний в динамическом межфазном слое на скорость экстракции РЗЭ, является актуальной. Несомненный интерес представляет и получение материалов на основе ди-2-этилгексилфосфатов РЗЭ, обладающих новыми свойствами и возможность их изменения с помощью локального колебательного воздействия. Тематика работы соответствует перечню приоритетных направлений науки и техники, утвержденному Указом Президента РФ от 7.07.2011 г. № 899 в разделе «Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика». Все это свидетельствует об **актуальности** темы диссертационной работы Е.Н. Голубиной. Подтверждением актуальности диссертационной работы является также поддержка выполненных исследований грантами, предоставляемыми на конкурсной основе.

**Научная новизна** диссертационной работы состоит в установлении:

1. возможности изменения скорости процесса экстракции РЗЭ при колебательном воздействии в динамическом межфазном слое;
2. наличия резонансной частоты, при которой достигается максимальное значение коэффициента ускорения экстракции;
3. возможности изменения структуры и свойств динамического межфазного слоя при колебательном воздействии;
4. физических и физико-химических свойств материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ;
5. возможности получения при локальном колебательном воздействии в динамическом межфазном слое более упорядоченной структуры материала межфазных образований, придающей ему новые свойства.

**Практическая значимость** работы заключается в:

1. разработке метода повышения скорости экстракции РЗЭ при локальном колебательном воздействии на динамический межфазный слой;
2. выяснении закономерностей экстракции при колебательном воздействии в динамическом межфазном слое, которые являются основой для проектирования нового типа экстракторов, работающих в доэмульсионном режиме;

3. доказательстве возможности подавлении структурообразования при локальном колебательном воздействии в динамическом межфазном слое, что способствует снижению энергозатрат на перемешивание фаз экстракционной системы;
4. установлении возможности модифицирования твердых поверхностей путем нанесения материала межфазных образований, придающей им водоотталкивающую способность;
5. разработке метода получения лантаноидной соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты с безволокнуистой структурой.

**Достоверность и надежность** полученных экспериментальных данных и сделанных выводов определяется использованием большого числа современных физико-химических методов исследования (фотоколориметрии, потенциометрии, кондуктометрии, ИК спектроскопии, РФА и др.), большим объемом экспериментальных данных, статистической обработкой результатов экспериментов.

Диссертационная работа Е.Н. Голубиной изложена на 345 страницах, включая 238 рисунков и 29 таблиц. Список литературы включает 382 наименования. По структуре рассматриваемая работа построена традиционно, включает содержание, введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов (3 главы), выводы, список цитированной литературы, приложения.

**Во введении** автор отмечает актуальность, научную новизну, практическую значимость работы, формулирует цель и задачи исследования; отмечается личный вклад автора и достоверность полученных результатов.

**Литературный обзор** содержит сведения о механизме экстракции РЗЭ кислотными и нейтральными экстрагентами (гл. 1, раздел 1.1); описывает межфазные явления (спонтанная поверхностная конвекция, адсорбция, эмульгирование, структурообразование), протекающие в экстракционных системах (гл. 1, раздел 1.2); рассматривает существующие методы интенсификации процесса экстракции (электрическое, ультразвуковое и электромагнитное поле) (гл. 1, раздел 1.3); а также отмечает ценные свойства материалов на основе РЗЭ (гл. 1, раздел 1.4). Собранный и проанализированный в обзоре литературы материал позволил автору выбрать направления для своего исследования и подойти к научному объяснению результатов, полученных в работе.

Высокой оценки заслуживает **методологическая часть работы** (глава 2). В диссертации приведено подробное описание объектов исследования, кинетических экспериментов, методик определения свойств динамического межфазного слоя и контактирующих фаз (реологических, оптических и др.), энергетики спонтанной поверхностной конвекции, а также свойств материала межфазных образований (рентгенофазовый анализ, атомно-силовая микроскопия, оригинальные методики измерения коэффициента затухания поверхностных волн, магнитной восприимчивости, электропроводности, краевого угла смачивания и др.).

**В третьей главе** представлены данные по кинетике экстракции РЗЭ растворами ДЭГФК и ТБФ, кинетике накопления лантаноидов в динамическом межфазном слое при наложении на систему механических колебаний и их отсутствии. По максимальной зависимости коэффициента ускорения экстракции от частоты Е.Н. Голубиной удалось обнаружить «резонансное свойство» динамического межфазного слоя и установить параметры, влияющие на резонансную частоту. Впоследствии (глава 4) автору через

спектральный состав спонтанной поверхностной конвекции, являющейся характеристикой волнообразования на межфазной поверхности, удалось обосновать существование резонансной частоты. Результаты эксперимента показали, что колебательное воздействие в межфазном слое оказывает влияние и на накопление РЗЭ в переходном слое экстракционной системы. В данной главе сделан важный вывод о том, что механические колебания резонансной частоты позволяют повысить скорость экстракции РЗЭ в 5 раз в период структурообразования в межфазном слое, тогда как перемешивание фаз или повышение температуры приводят к существенно меньшему эффекту интенсификации процесса экстракции. Сравнительные эксперименты по влиянию перемешивания и колебательного воздействия на межфазный слой продемонстрировали эффективность предложенного автором метода.

**Четвертая глава** посвящена изучению межфазных явлений в экстракционных системах и влиянию механических колебаний на свойства контактирующих фаз. Представлены результаты исследований по изменению интенсивности спонтанной поверхностной конвекции в зависимости от начальных концентраций извлекаемого элемента и экстрагента, природы извлекаемого элемента, экстракционного реагента и растворителя, времени. Приведены данные по спектральному составу спонтанной поверхностной конвекции. Исследована адсорбция экстрагента на межфазной поверхности и обнаружено ее снижение при колебательном воздействии в динамическом межфазном слое. Проанализированы экспериментальные данные по изменению свойств экстракта и рафината при колебательном воздействии в межфазном слое. На основании полученных данных сделаны выводы о проявлении экстрактом коагуляционно-тиксотропных свойств. Полученные зависимости позволили подтвердить важную роль формирующегося динамического межфазного слоя в процессе экстракции РЗЭ.

**В пятой главе** представлены данные по структуре и свойствам динамического межфазного слоя и материала межфазных образований, извлекаемых из переходного слоя экстракционной системы. Высокой оценки заслуживают исследования по затуханию волн на межфазной границе. Путем определения коэффициента затухания поверхностных волн Е.Н. Голубиной удалось определить временные диапазоны, когда состояние динамического межфазного слоя подвержено наиболее сильным изменениям, вызванным протеканием процессов адсорбции, спонтанной поверхностной конвекции, структурообразования, седиментации и накопления РЗЭ в межфазном слое. Полученные значения коэффициентов затухания поверхностных волн согласуются с величинами коэффициентов ускорения экстракции, приведенных в главе 3 диссертации.

Значительное внимание автор уделил исследованию свойств межфазных образований, получаемых при колебательном воздействии в динамическом межфазном слое. Обнаружено, что такие материалы имеют более плотную упаковку частиц, более высокую плотность, температуру плавления, магнитную восприимчивость и более низкую электропроводность. Автор связывает это с безволокнутой структурой материалов на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов. Установленная в диссертационной работе зависимость величины краевого угла смачивания от времени контакта фаз, природы разбавителя и извлекаемого элемента, начальных условий проведения процесса позволила получить покрытие с заданной величиной краевого угла смачивания.

Диссертационная работа оформлена качественно, ее построение логично и вытекает из поставленной цели. В автореферате диссертации отражены основные результаты, полученные в работе. Имеющиеся публикации (114 научных работ), в том числе 21 статья в журналах перечня ВАК, 16 из которых входят в список международных рецензируемых журналов, включенных в базу данных Scopus, Web of Science, 5 патентов РФ, а также участие в отечественных и международных конференциях указывают на достаточную апробацию материалов диссертационной работы.

**По результатам работы следует сделать ряд замечаний и пожеланий.**

1. В литературном обзоре стоило бы проанализировать работы В.С. Шмидта с соавт., посвященные взаимодействиям на границе раздела фаз при экстракции, их влиянию на глубокое разделение элементов, а также прогнозированию поверхностно-активных свойств экстрагентов и разбавителей.

2. При проведении исследования кинетики экстракции представляется полезным рассмотреть не только межфазный переход ионов РЗЭ, но и экстрагента, в частности, Д2ЭГФК.

3. При описании экспериментов приводятся исходные значения рН. Контролировалась ли их величина в процессе экстракции?

4. При экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК значения концентрации РЗЭ в органической фазе для легких и тяжелых РЗЭ очень близки (рис.3.1 – 3.4). С чем это связано, имея в виду высокую селективность Д2ЭГФК по отношению к тяжелым РЗЭ, и как изменяется селективность экстрагента при действии локальных механических воздействий на межфазный слой.

5. Скорости экстракции Но(III) от времени осциллирует (рис. 3.50). Осталось не ясным, почему изменяется период осцилляций на данной зависимости при колебательном воздействии в динамическом межфазном слое?

6. Представленные на рис. 3.57 временные зависимости влияния начальной концентрации Д2ЭГФК на коэффициент ускорения экстракции пересекаются в одной точке (порядка 20 мин). Это закономерность или случайность, ведь интенсивность спонтанной поверхностной конвекции и структурообразования различны?

7. При определении спектрального состава спонтанной поверхностной конвекции обнаружен ряд частот (табл. 4.1 и 4.2). Осталось не ясным, проверялось ли влияние механических колебаний на данных частотах?

8. Данные табл. 4.5 указывают на увеличение вязкости экстракта почти в 5 раз при перемешивании водной и органической фаз. Изменением скорости каких процессов это может быть обусловлено?

9. В работе отмечается, что магнитная лента, покрытая тонкой пленкой ди-(2-этилгексил)фосфата празеодима (III), способна к записи информации. Следовало бы уделить этому эффекту большее внимание.

10. Хорошо было бы сопоставить свойства покрытий из ди-2-этилгексилфосфатов РЗЭ, выделенных из межфазного слоя, с другими известными материалами, используемыми для этих целей.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы. По актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности результатов и сделанных выводов, рассматриваемая диссертационная работа Голубиной Елены

Николаевны отвечает требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842), предъявленным к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук. Диссертация Е.Н. Голубиной представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научные достижения и изложены научно обоснованные технические решения, полезные для совершенствования технологии РЗЭ и получения материалов на их основе.

Диссертационная работа Е.Н. Голубиной, соответствует 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, пламенные процессы и т.п.) для создания малоотходных, ресурсосберегающих технологических схем других отраслей промышленности».

Автор работы – Голубина Елена Николаевна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.02 –Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Официальный оппонент  
д.х.н., ведущий научный сотрудник  
лаборатории спектроскопии дефектных структур  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Институт физики твёрдого тела  
Российской академии наук

А.Н. Туранов

142432 Московская обл., г. Черноголовка,  
ул. Акад. Осипьяна, д. 2.  
Телефон: 8(496)5228207  
E-mail: Turanov@issp.ac.ru

Подпись д.х.н., ведущего научного сотрудника А.Н. Туранова удостоверяю.  
Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Институт физики твёрдого тела  
Российской академии наук  
д. физ-мат. наук

Г.Е. Абросимова

7 сентября 2015г.