

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

Экстракционные технологии широко используются при извлечении и разделении редких металлов, как в нашей стране, так и за рубежом. В настоящее время важным является увеличение эффективности проведения процесса за счет развития поверхности контакта фаз и более высокой скорости процесса экстракции. Однако, это приводит к усложнению аппаратного оформления, дополнительным затратам энергии, потерям экстракционного реагента из-за возникновения трудно расслаивающихся эмульсий, образования межфазных взвесей, так называемых «медуз», потерь растворов фаз.

Автором предложен и изучен новый способ экстракции редкоземельных элементов (РЗЭ), основанный на локальном колебательном воздействии в динамическом межфазном слое экстракционной системы, данное направление представляется перспективным. Подводящая таким образом к межфазному слою дополнительная энергия аккумулируется в нем, а не расходуется на перемешивание и перекачивание и диспергирование объемов фаз. Исследования в области доэмульсионной экстракционной технологии являются *актуальными, имеющими и теоретическую ценность и практическую значимость.*

Диссертационная работа Е.Н. Голубиной направлена на разработку теоретических основ доэмульсионной экстракционной технологии извлечения РЗЭ. Её направленность соответствует перечню приоритетных направлений науки и техники, утвержденному Указом Президента РФ от 7.07.2011 г. № 899 в разделе 8 Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика.

В работе важная роль посвящена динамическому межфазному слою при экстракции, устанавливает возможность использования его в качестве «микрореактора» для синтеза ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов. Соответствующая информация в литературе отсутствует, что указывает на *актуальность и практическую ценность* данной научной работы.

Проведенное исследование характеризуется безусловной *новизной*, поскольку диссертантом впервые проведено систематическое и целенаправленное исследование влияния локального колебательного воздействия в динамическом межфазном слое на кинетику экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК или ТБФ, на накопление лантаноидов в межфазном слое, на структуру и свойства динамического межфазного слоя (ДМС), на состав и свойства межфазных образований на основе ди-(2-

этилгексил)фосфатов лантаноидов, извлеченных из переходного слоя экстракционной системы.

Голубиной Е.Н. предложен научно обоснованный механизм влияния колебательного воздействия в ДМС на изменение гидродинамической обстановки в ДМС, вследствие изменения интенсивности спонтанной поверхностной конвекции, структурообразования, эмульгирования и др. процессов.

К *практической значимости* работы следует отнести определение резонансной частоты, на которой наблюдается не только увеличение скорости экстракции РЗЭ и подавление структурообразования в экстракте, но и получение материалов с магнитными свойствами и заданной гидрофобностью. Разработанный метод позволяет осуществить процесс извлечения РЗЭ в более энергетически выгодном режиме, чем в используемых в настоящее время способах. Следует также отметить исследования в области свойств материала межфазных образований, направленные на возможность поиска области практического применения крайне негативному для экстракции РЗЭ явлению – накоплению лантаноидов в ДМС.

Диссертационная работа Е.Н. Голубиной состоит из введения, пяти глав, выводов, библиографического списка и приложений. Диссертация изложена на 345 страницах машинописного текста, содержит 238 рисунков и 29 таблиц. Библиография насчитывает 382 наименования, причем значительная часть цитируемой литературы опубликована за последние 10 лет.

Во *введении* диссертации отражены все необходимые положения, которые требуются в соответствии с последними рекомендациями ВАК, и включают обоснование актуальности работы и степени разработанности темы, ее научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы, цели и задачи исследования.

В *литературном обзоре* описаны механизмы экстракции РЗЭ и межфазные явления, протекающие в экстракционных системах; рассмотрены существующие и новые методы интенсификации экстракции РЗЭ, основанные на применении внешних полей. Отмечается также практическая значимость материалов на основе РЗЭ. Из литературного обзора следует постановка задачи и ее актуальность на данный момент времени.

В *экспериментальной части* представлено обоснование выбора экстракционной системы и объекты исследования, методик проведения экспериментов. Оценка достоверности результатов не вызывает сомнений, так как экспериментальная работа, выполнена с использованием различных физико-химических методов на современном оборудовании. Достоверность полученных в работе данных подтверждается их соответствием с результатами ранее проведенных исследований в областях соприкосновения. Статистическая обработка результатов экспериментов повышает уровень их достоверности.

Основное место в работе занимает *третья глава*, в которой представлены данные по изучению кинетики экстракции РЗЭ растворами ДЭГФК или ТБФ и накопления лантаноидов в ДМС в проточной и статичной системах при наложении на систему механических колебаний и их отсутствии. Нельзя не отметить большой объем, проведенных автором исследований по разработке эффективного метода извлечения РЗЭ в поле механических колебаний резонансной частоты. Обнаружение резонансной частоты и ее связи со свойствами ДМС позволило автору подобрать условия процесса извлечения РЗЭ, при которых достигнуто 5-ти кратное повышение скорости экстракции лантаноидов в статичной системе, и 2-х кратное – в проточной системе. Представлено обоснование различия в величинах достигаемых эффектов. Сравнение влияния локального колебательного воздействия в ДМС и перемешивания фаз позволило автору отметить важную роль межфазного слоя и эффективность локального подвода энергии к ДМС, а не к объему экстракционной системы. Исследования по кинетике накопления РЗЭ позволили установить, что на резонансной частоте накопление может достигать 45 % от его первоначально взятого количества в системе с ДЭГФК, а в случае экстракции РЗЭ растворами ТБФ – 15 %. Проведенные исследования создают основу разработке технологического процесса извлечения РЗЭ при локальном колебательном воздействии в ДМС.

В *четвертой главе* исследовано структурообразование в экстракте и рафина-те при колебательном воздействии в ДМС и его отсутствии. Автором отмечается протекание в экстракте процессов коагуляции и полимеризации. Протекание процесса коагуляции подтверждается в рамках теории ДЛФО, а экспериментально, оптическим методом. Формирование гелеобразной структуры в экстракте, подтверждено различными методами, а именно, ИК спектрами, реологическими и криоскопическими данными. Отмечается слабое структурообразование в водной фазе, обусловленное образованием эмульсий и мицелл, что подтверждено оптическим методом, а также косвенными методами, в частности, через изменение электропроводности водной фазы. Автором установлено, что в начальные моменты времени, когда в системе протекает процесс коагуляции, локальное колебательное воздействие в ДМС позволяет подавить структурообразование в экстракте, что приводит к постоянным свойствам экстракта, а именно, постоянной вязкости, отсутствию предельного напряжения сдвига и прироста в молярной массе экстракта.

В *пятой главе* показано влияние механических колебаний на толщину и электропроводность ДМС, а также на свойства материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов. Уменьшение толщины визуально наблюдаемой области ДМС при локальном колебательном воздействии подтверждает, замеченный в третьей главе эффект интенсификации процесса экстракции. Изучено влияние различных параметров на коэффициент затухания поверхностных волн. Показали, что коэффициент затухания поверхностных волн может

служить критерием состояния ДМС. Диссертантом установлено, что материал межфазных образований, извлеченный из переходной области экстракционной системы представляет собой в основном среднюю соль ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, для которой определены параметры кристаллической решетки. Впервые определены свойства (плотность, температура плавления, магнитная восприимчивость, поверхностная активность, электропроводность) материала межфазных образований и показана возможность его изменения при колебательном воздействии в ДМС. С практической точки зрения наибольший интерес представляют исследования по смачивающей способности материала, адгезированного на различные твердые поверхности, особенно на алюминиевые и медные провода.

По результатам диссертационной работе имеются следующие замечания и пожелания.

1. Доверительный интервал (планка погрешностей) приведен не на всех рисунках и не во всех таблицах. Поэтому, осталось непонятным, эти данные являются единичными?
2. Следовало бы провести сравнительный анализ свойств материалов на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов и известных веществ. Например, сравнить магнитную восприимчивость материала межфазных образований с магнитной восприимчивостью оксида железа.
3. Вибратор, используемый в работе для интенсификации экстракции, является внешним устройством, что для экстракционной технологии РЗЭ является нежелательным. Каким представляется аппарат и можно ли внести вибратор внутрь?

Сделанные выше замечания не снижают общей положительной оценки работы и не ставят под сомнение достоверность полученных результатов. Полученные результаты вносят существенный вклад в понимание явлений в области межфазных явлений при экстракционном получении РЗЭ. Можно сделать вывод, что диссертационная работа Е.Н. Голубиной является большим по объему проведенного эксперимента и завершенным исследованием, выполненным на высоком научном уровне. Представленные в диссертации материалы опубликованы в 21 статье в рецензируемых журналах перечня ВАК, получили апробацию на международных и российских научных конференциях. Способ экстракции при локальном колебательном воздействии в динамическом межфазном слое и его различные вариации, а также способ получения лантаноидной соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты защищены 5 патентами РФ, что подтверждает практическую значимость работы.

Автореферат полностью отражает содержание и основные выводы диссертации.

На основании выше изложенного считаю, что диссертационная работа Голубиной Елены Николаевны «Экстракция при локальных механических воздействиях

на межфазный слой» полностью отвечает требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявленным к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, в том числе критериям, изложенным в п. 9 Положения. Диссертация Е.Н. Голубиной представляет собой завершенную научную работу, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научные достижения и изложены научно обоснованные технические решения, направленные на совершенствование экстракционной технологии РЗЭ и получении материалов на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов.

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 ресурсосберегающих малоотходных, 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 концентрирования
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции
Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского

В.М. Шкинев

52

119991 г. Москва
ул. Косыгина д. 19
Телефон: 8(495)9397041
E-mail: vshkinev@mail.ru

Подпись д.х.н., ведущего научного сотрудника В.М. Шкинева удостоверяю.
Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции
Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского
к. геогр. наук

Е.М. Коробова