

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

кандидата химических наук, профессора кафедры «Аппаратурное оформление и автоматизация технологических производств»
ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет»

Беренгартена Михаила Георгиевича

на диссертацию **Гайдукова Евгения Николаевича**

«Электрофлотационное извлечение труднорастворимых соединений лантана из водных растворов»,

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Актуальность темы исследования

Электрофлотационный способ разделения различных систем находит в последние десятилетия все большее применение, в частности для извлечения из сложных систем различных металлов. Основными преимуществами данного метода по сравнению с традиционными реагентными методами являются высокая степень извлечения целевого металла, сравнительно низкие энерго- и материалоемкость, отсутствие большого количества сточных вод с превышением ПДК нежелательных компонентов.

Автором диссертационной работы решается задача поиска эффективной методики электрофлотационного извлечения лантана с целью получения лантана достаточно высокой степени чистоты для его применения в различных высокотехнологичных процессах. В связи с расширяющимся применением лантана, как и других редкоземельных элементов исследования в области эффективных технологий его экономичного извлечения при соблюдении требований в качестве полученного продукта имеют достаточно высокую актуальность.

Анализ содержания работы

Диссертационная работа Гайдукова Е.Н. состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка литературных источников и 2-х приложений (акты о внедрении). Общий объем работы без приложений составляет 156 страниц машинописного текста, включая 53 рисунка, 48 таблиц, список литературы из 102 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, выполнен общий анализ состояния проблемы, сформулированы цель и задачи работы, выбраны объекты исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость, сообщено об апробации работы и научных публикациях.

В первой главе автор подробно анализирует физико-химические свойства редкоземельных металлов и их соединений, в частности лантана, методы добычи и разделения соединений редкоземельных металлов. Особое внимание уделено методам извлечения труднорастворимых соединений из водных растворов – осаждением, фильтрацией, ионной флотацией и электрофлотацией, анализу достоинств и недостатков существующего фильтрационно-реагентного метода получения карбонатов лантана.

Автором проанализированы в основном отечественные и некоторые зарубежные литературные источники за период с 1970 года до современных работ 2017-2018 гг.

Основываясь на данных о достоинствах электрофлотационного процесса извлечения редкоземельных металлов, автор ставит перед собой задачу определения характеристик эффективного извлечения лантан-содержащей дисперсной фазы из водных сред методом электрофлотации.

Во второй главе автор подробно описывает примененные им

экспериментальные методики, используемые системы и реагенты для электрофлотационного извлечения лантана, приборы и методы анализа. Описаны лабораторные установки: непроточная и проточная электрофлотационные установки, электрофлотомембранная установка.

В третьей главе, являющейся основной в диссертации, автор описывает результаты проведенных экспериментов по поиску наиболее рациональных условий эффективного выделения соединений лантана высокой степени чистоты.

Рассмотрены эксперименты по электрофлотационному извлечению труднорастворимых соединений лантана из разбавленных водных растворов (промывных вод) и концентрированных водных растворов (фильтратов). В связи с тем, что наиболее часто встречающейся проблемой является разделение компонентов системы ионов лантана и церия подробно исследовано электрофлотационное извлечение и разделение компонентов этой системы в непроточном (периодическом) и проточном режимах.

Автором проведено значительное количество экспериментов для систем с различным фоном (хлоридным, сульфатным, нитратным, карбонатным, оксалатным). Проведены эксперименты для систем без добавок и с добавками различных промышленно применяемых поверхностно-активных веществ и флокулянтов. Изучена кинетика процесса при времени электрофлотации от 0 до 20 мин, определено влияние рН среды от кислой до щелочной при различных фонах.

Большой объем проведенных экспериментов и полученных надежных экспериментальных результатах дает право автору сделать вывод о том, что высокая степень извлечения и высокий коэффициент разделения системы $\text{Ce}^{4+}/\text{La}^{3+}$ при определенных рациональных технологических режимах позволяют считать электрофлотационный способ конкурентоспособным в области разделения индивидуальных редкоземельных металлов по сравнению с другими способами.

В четвертой главе отражена практическая значимость проведенных экспериментальных исследований для принятия необходимых технологических решений.

Автор делает вывод о применимости технологии электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} с концентрацией до 200 мг/л при достаточно разнообразных условиях. Обоснована возможность извлечения с высокой степенью эффективности (до 99%) как из разбавленных растворов, так и из растворов с высоким содержанием.

Автор предлагает новые научно обоснованные технологические решения по извлечению труднорастворимых соединений лантана из водных растворов в комбинированной технологической схеме из каскада фильтров в сочетании с электрофлотационными модулями. Применение электрофлотационной технологии вместе с классической реагентно-фильтрационной позволит увеличить количество получаемого конечного продукта, снизить вред для окружающей среды, понизить до норм ПДК концентрацию ионов лантана в сбрасываемых сточных водах.

Для систем, содержащих $\text{Ce}^{4+}/\text{La}^{3+}$, автором предложена установка пары электрофлотомембранных моделей вместо электрофлотаторов.

В заключении и выводах автор обобщает основные положения диссертации:

- об определении параметров эффективного электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений лантана из водных растворов различного состава;
- об установлении технологических параметров процесса электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений лантана из разбавленных водных растворов с концентрацией фоновых солей 1 г/л (промывные воды), обеспечивающих высокую эффективность процесса;

- об установлении технологических параметров процесса электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений лантана из концентрированных водных растворов при различном газонасыщении жидкости (процесс в условиях нитратного, хлоридного, сульфатного фона);
- о влиянии добавок флокулянтов и ПАВ на интенсификацию и повышение эффективности ЭФ процесса извлечения дисперсной фазы труднорастворимых соединений лантана различной природы;
- о технологических параметрах процесса разделения соединений лантана и церия методом дробного электрофлотационного извлечения последовательно при низких и высоких значениях рН в проточном и непроточном режимах;
- о разработанной электрофлотационной установке для высокоэффективного извлечения труднорастворимых соединений La^{3+} из водных растворов различной концентрации и природы;
- о предложенной технологической схеме, включающей каскад электрофлотационных модулей для электрокоррекции рН и селективного извлечения и разделения систем $\text{Ce}^{4+}/\text{La}^{3+}$.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Структура и логика изложения соответствует поставленным в диссертации задачам исследования. Для решения поставленных задач автор опирается на обширную теоретическую базу, в диссертации проанализированы 102 источника из области электрохимии, химической технологии, математики, физики.

Научная новизна положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

К наиболее важным научным результатам исследования, характеризующим его новизну, могут быть отнесены:

- экспериментально обоснованная возможность и эффективность электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений лантана из водных растворов различного состава;
- научно обоснованные технические решения эффективного извлечения флотокомплексов на основе труднорастворимых соединений лантана в водных растворах электролитов с электрохимическим газонасыщением жидкости;
- экспериментально обоснованные основные параметры процесса электрофлотационного извлечения лантана из растворов с различной концентрацией фоновых солей (нитратов, сульфатов, хлоридов, карбонатов, оксалатов) с эффективностью до 99%: время извлечения, исходная, объёмная плотность тока, расход ПАВ и/или флокулянтов, затраты электроэнергии;
- установленные автором основные факторы повышения эффективности электрофлотационного процесса селективного разделения пары Ce^{4+}/La^{3+} в непроточном и проточном электрофлотаторах и условия, при которых возможно достижение высокого коэффициента разделения вплоть до $K_p=15$.

Практическая значимость выводов и рекомендаций, полученных в диссертации

К практической значимости диссертационного исследования можно отнести:

- разработанную технологическую схему по электрофлотационному извлечению лантана из водных сред различного состава, применимую для

- лабораторных, полупромышленных и промышленных условий;
- вариант развития этой схемы для случая селективного разделения пары Ce^{4+}/La^{3+} ;
 - проведенные опытные испытания предложенных технологических решений.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Достоверность полученных результатов основана на применении современных методов исследования, отсутствии противоречия с данными, имеющимися в известных литературных источниках, воспроизводимости опытных результатов в пределах заданной точности анализа, корректной обработке экспериментальных данных.

Диссертация в целом написана грамотным научным языком, хорошо оформлена. Объем используемых источников по рассматриваемой тематике обеспечивает необходимую глубину изучения проблемы. В работе сделаны необходимые ссылки на работы других авторов, а также выполнены соискателем в соавторстве. Автореферат и публикации автора отражают содержание диссертации, ее основные научные положения, результаты теоретических и экспериментальных исследований и выводы.

Замечания по содержанию и оформлению диссертации

1. Не совсем корректно выражение на стр. 15: «При обработке **раствора лантана аммиаком**...». Очевидно, речь идет все-таки об обработке раствора соединений лантана, а не лантана.
2. Что имеется в виду под выражением на стр. 20: «крекинг реакций в топливном катализе»?
3. Насколько целесообразно введение нового определения процесса

кристаллизации на стр. 29 «Способ осаждения извлекаемого металла в ходе упаривания, охлаждения раствора или варьирования рН среды, называют кристаллизацией».

Для сравнения классическое определение этого процесса, которое дает, например Химическая энциклопедия (Том 2, стр. 527): «**КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ**, переход вещества из газообразного (парообразного), жидкого или твердого аморфного состояния в кристаллическое, а также из одного кристаллического состояния в другое (рекристаллизация, или вторичная кристаллизация); фазовый переход первого рода».

4. На стр. 33 автор пишет: «Процесс по использованию электролизных газов в качестве разделительной фазы при извлечении минералов в области флотационного обогащения руд изложил Е. Elmore в заявке на изобретения (патент №13578 Великобритания) 15 июля 1904 г. В 1913 г. Н. Parker в США запатентовал устройство для электрофлотации (патент №1069189 США). В СССР в 1946 г. было выдано авторское свидетельство на способ флотации (электрофлотации) №66558. Авторы П. Рывкин, Н. Олофьянский и др. [7]». Приведенная в списке литературных источников ссылка [7] относится совсем к другой работе. Правильнее было бы даже старые патенты выделить как отдельные публикации. В списке литературных источников вообще отсутствуют патенты.
5. На стр. 45-46 автор вводит «новые» единицы измерения динамической вязкости – мПас (на стр.45) и даже мПас/с на стр. 46. Вообще-то в системе СИ динамическая вязкость измеряется в Па·с (или мПа·с).
6. На рис. 3.5-3.14, 3.17-3.21, 4.1-4.3 проведена обработка экспериментальных данных по влиянию различных ПАВ, флокулянтов и т.д. на зависимость степени извлечения от времени проведения электрофлотации (кинетику процесса). На каждом графике для заданных конкретных условий нанесено по 4 экспериментальных точки. Для

корректности полученных результатов было бы целесообразно хотя бы нанести на графиках доверительные интервалы, так как при таком «обилии» экспериментальных точек делать корректные выводы о координатах точек экстремумов крайне затруднительно.

7. На стр. 75 автор пишет: *«Как и в случае с карбонатным фоном, преимущественно дисперсная фаза представлена не гидроксидами и оксидами La^{3+} , а оксалатами, поэтому оптимальное значение рН для проведения электрофлотации смещено в кислую зону и составляет $pH=8$.»* Скорее уж, следует говорить, что оптимальное значение рН 8 смещено в нейтральную, а не в кислую зону.
8. На рис. 3.25-3.38 автор приводит *«наглядные кинетические зависимости»*. Какой смысл вкладывается в этот термин, чем «наглядные кинетические зависимости» отличаются от просто кинетических зависимостей?
9. Хотя в целом диссертация написана хорошим литературным языком, автору не удалось избежать некоторых опечаток и незначительных орфографических и синтаксических неточностей (в частности, на стр. 11,12,18, 20, 24, 29, 31, 32, 35, 79).

Сделанные замечания носят, в основном, формальный характер, и не снижают ценности выполненного диссертационного исследования. Диссертационная работа ГАЙДУКОВА Евгения Николаевича посвящена актуальной теме поиска эффективной методики электрофлотационного извлечения лантана с целью получения лантана достаточно высокой степени чистоты для его применения в различных высокотехнологичных процессах, содержит новые научные результаты и практические рекомендации, которые подтверждены приведенными актами испытаний.

Автором выполнен большой объем экспериментальных исследований, обосновывающий промышленную применимость предложенных им

технологических решений. Работа прошла апробацию на различных отечественных и международных конференциях.

Заключение о соответствии диссертации установленным требованиям

Диссертационное исследование ГАЙДУКОВА Евгения Николаевича выполнено на актуальную тему, представляет собой законченную научную работу, имеет теоретическую и практическую значимость.

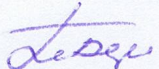
Основные результаты диссертационной работы изложены в 21 научной работе (пять работ опубликованы в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, из них три в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus), апробированы научной общественностью и получили положительную оценку.

Автореферат и публикации соискателя отражают основное содержание диссертации.

Таким образом, проведенный подробный анализ позволяет утверждать, что диссертационная работа ГАЙДУКОВА Евгения Николаевича является самостоятельной законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований изложены новые научно обоснованные технологические решения по эффективному электрофлотационному извлечению труднорастворимых соединений лантана из водных растворов различного состава для решения производственных задач, очистки сточных вод, что совершенствует производственные электрохимические процессы, снижает техногенную нагрузку на окружающую природную среду и имеет существенное значение для развития экономики страны. Диссертационная работа характеризуется научной новизной, теоретической и практической значимостью и соответствует паспорту специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии, в частности п. 9 – «Экологические вопросы коррозии, противокоррозионных и электрохимических технологий. Очистка,

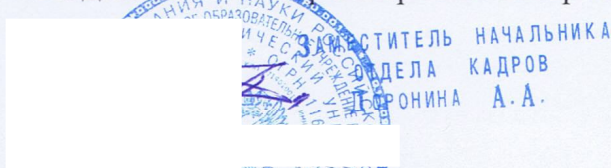
регенерация, обезвреживание и утилизация отходов электрохимических производств и использование отходов в противокоррозионной технике».

Диссертация отвечает требованиям п.9, п.10, п.11, п.12, п.13, п.14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013г. №842), а её автор ГАЙДУКОВ Евгений Николаевич заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Официальный оппонент  Беренгартен Михаил Георгиевич
Профессор, кандидат химических наук,
лауреат Премии Правительства РФ,
профессор кафедры «Аппаратурное оформление
и автоматизация технологических производств»
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Московский политехнический университет
(Мосполитех)»

11 марта 2019 г.

Подпись М.Ф. Беренгартена заверяю:



«16»  2019 года

Беренгартен Михаил Георгиевич
125008 Москва, Большая Академическая улица, дом 27 кв. 26
Телефон: +7-9037289787
Адрес электронной почты: berengarten@mail.ru
Место работы: Московский политехнический университет (Мосполитех)
Должность: профессор кафедры АОиАТП

Адрес университета:
107023, Москва, Б. Семеновская 38,
Тел. +7-495-223-0523
mospolytech@mospolytech.ru