

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу

Поляковой Анастасии Сергеевны

на тему: «**Экстрагент-содержащие микроэмульсии на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия и додецилсульфата натрия**»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.10. – Коллоидная химия.

Диссертационная работа А.С. Поляковой «Экстрагент-содержащие микроэмульсии на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия и додецилсульфата натрия» посвящена изучению физико-химических свойств микроэмульсий на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия и додецилсульфата натрия и их применению для выщелачивания металлов из твёрдого сырья.

Актуальность работы обусловлена необходимостью разработки новых энерго- и ресурсосберегающих методов извлечения неорганических веществ. Для этих целей могут применяться самоорганизующиеся наноструктуры поверхностно-активных веществ (ПАВ), в том числе микроэмульсии. Микроэмульсии могут быть использованы в процессах жидкостной экстракции и микроэмульсионного выщелачивания. Особенностью данного метода является извлечение целевых компонентов в МЭ уже на стадии обработки твердой фазы. Для выщелачивания могут использоваться микроэмульсии, содержащие в своем составе катионообменный экстрагент ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК).

Возможна также разработка других микроэмульсий для выщелачивания металлов на основе широко распространённых в промышленности ПАВ, например, на основе додецилсульфата натрия. Эти МЭ могут существовать в широком диапазоне концентраций компонентов и температур, включать достаточно большое количество экстрагента, чтобы обеспечить высокую скорость выщелачивания и высокую степень извлечения металлов, а также сохранять свою стабильность в ходе выщелачивания. Поэтому целью диссертационной работы является определение влияния экстрагентов на

физико-химические свойства микроэмульсий на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия и додецилсульфата натрия и демонстрация возможности их применения для извлечения цветных металлов из оксидного сырья.

Научной новизной работы является систематическое исследование физико-химических свойств МЭ и применение их для выделения металлов из твердого сырья.

Автором впервые было показано сложное и разнонаправленное, влияние Д2ЭГФК на свойства микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода, такие как солюбилизационную ёмкость по воде, удельную электропроводность, распределение воды в каплях микроэмульсии по типам ассоциатов, гидродинамический диаметр капель, в зависимости от концентрации экстрагента. Кроме этого, были определены области существования и размеры капель микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода в присутствии экстрагентов ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, капроновой кислоты, а также смеси трибутилфосфата и уксусной кислоты. В работе также было установлено влияние структуры микроэмульсии в системах Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода и додецилсульфат натрия – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода на выщелачивание меди на модельной системе с оксидом меди (II) и продемонстрирована возможность применения экстрагент-содержащих микроэмульсий додецилсульфата натрия для извлечения цветных металлов из оксидного сырья.

Работа обладает несомненной **практической значимостью**, поскольку были предложены составы экстрагент-содержащих микроэмульсий на основе Д2ЭГФNa и додецилсульфата натрия для извлечения ионов меди и цинка из оксидного сырья, а также показана возможность извлечения ионов цинка из промышленного гальванического шлама микроэмульсией в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – Д2ЭГФК – керосин – вода; при времени выщелачивания 15 минут степень извлечения цинка составила 97,6 %.

Диссертационная работа изложена на 181 странице, состоит из введения, пяти глав, списка сокращений и обозначений и библиографического списка. Библиографический список содержит 164 наименования.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, описаны научная новизна и практическая значимость.

Первая глава диссертации представляет собой обзор литературы по теме диссертации. В ней приведены общие сведения о микроэмульсиях на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия (Д2ЭГФNa) и додецилсульфата натрия (ДСН), рассмотрено их применение для жидкостной экстракции и микроэмульсионного выщелачивания металлов. Показано, что используемые для извлечения металлов МЭ должны содержать в своём составе экстрагент, либо в качестве экстрагента может выступать ПАВ. Особое внимание уделено влиянию соПАВ на физико-химические свойства микроэмульсий Д2ЭГФNa и ДСН. На основании литературного обзора сформулированы цель и задачи настоящей работы.

Во второй главе описаны основные объекты и методы исследования, которые включают приготовление образцов микроэмульсий, определение областей существования микроэмульсий, определение основных свойств микроэмульсии, таких как электропроводность, диаметр капель, распределение воды по типам ассоциатов. Также в разделе подробно представлено описание методики микроэмульсионного выщелачивания металлов (Cu, Zn) из частиц твёрдой фазы.

В третьей главе диссертационной работы рассматриваются свойства экстрагент-содержащей микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода и их влияние на процесс выщелачивания меди. В первую очередь, методом титрования была определена солубилизационная ёмкость микроэмульсии Д2ЭГФNa в декане в присутствии разных концентраций Д2ЭГФК. Во-вторых, по зависимостям удельной электропроводности микроэмульсий от содержания воды был выявлен порог объёмной перколяции микроэмульсии Д2ЭГФNa, при котором происходит структурный переход от

обратной микроэмульсии с изолированными каплями к перколированной обратной микроэмульсии. Автор диссертационной работы определила, что такой структурный переход оказывает влияние на скорость выщелачивания меди из оксида меди (II).

В данной главе также были проанализированы ИК-Фурье спектры микроэмульсий Д2ЭГФNa и рассчитаны мольные проценты воды трёх типов – ионосвязанной, объёмной и находящейся между углеводородными радикалами ПАВ. Автор работы продемонстрировала, что зависимость мольного процента ионосвязанной воды от концентрации Д2ЭГФК проходит через максимум при $C(\text{Д2ЭГФК}) = 0,1$ моль/л. Этот максимум соответствует наиболее широкой области существования МЭ. Помимо этого, была проделана обширная работа по определению гидродинамического диаметра капель микроэмульсии Д2ЭГФNa при различных концентрациях Д2ЭГФК и воды. Были выражены зависимости диаметра капель от мольного соотношения воды и ПАВ. Они описываются линейными уравнениями, угловой коэффициент которых зависит от концентрации Д2ЭГФК.

На основании проведённого исследования физико-химических свойств обратной микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода автор высказала предположение о разнонаправленном действии Д2ЭГФК в зависимости от её концентрации.

Четвёртая глава диссертации посвящена исследованию физико-химических свойств микроэмульсий додецилсульфата натрия, содержащих экстрагенты. Для этих микроэмульсий автор работы также определила порог объёмной перколяции, при котором происходит структурный переход от обратной микроэмульсии с изолированными каплями к перколированной обратной микроэмульсии. Как и в случае с микроэмульсиями Д2ЭГФNa, было показано, что структура микроэмульсий ДСН оказывает влияние на скорость выщелачивания меди из оксида меди (II).

Были охарактеризованы зависимости диаметра капель микроэмульсии ДСН от мольного соотношения воды и ПАВ. Автор диссертационной работы показала, что коэффициенты полученных линейных уравнений можно выразить

на основе физических величин – молярных объёмов воды и ПАВ и площади на межфазной границе «вода – масло», приходящаяся на одну молекулу ПАВ. Значения диаметров капель микроэмульсии, рассчитанные по этим уравнениям, отличаются от полученных экспериментально не более, чем на 1,5 нм. Это показывает возможность использования предложенного уравнения для оценки диаметров капель обратной микроэмульсии ДСН на основе справочных данных.

Отдельное внимание в диссертационной работе было уделено определению областей существования и размеров капель микроэмульсий в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода, где в качестве экстрагента выступали Д2ЭГФК, капроновая кислота, а также смесь ТБФ и уксусной кислоты. Такие микроэмульсии содержат широко распространённые в промышленности экстрагенты и растворители, поэтому их целесообразно использовать в технологических процессах. В ходе работы были получены фазовые диаграммы микроэмульсий в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода, содержащих 0,25 моль/л экстрагентов. Кроме того, было рассмотрено влияние концентрации экстрагентов в органической фазе на солубилизационную ёмкость по воде данных микроэмульсий при 20°C и 80°C.

Таким образом, автор установила, что МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода обладают достаточно большой солубилизационной ёмкостью по воде в присутствии экстрагентов: Д2ЭГФК, капроновой кислоты, а также смеси ТБФ и уксусной кислоты. Они устойчивы в интервале температур от 20 до 80°C. Повышение концентрации экстрагентов приводит к увеличению диаметра капель микроэмульсии, тем не менее, системы остаются наноструктурированными и являются обратными микроэмульсиями. На основании проведенного исследования автор диссертации предложила составы микроэмульсий ДСН, которые можно использовать в процессе микроэмульсионного выщелачивания металлов.

В пятой главе было рассмотрено применение МЭ додецилсульфата натрия для выщелачивания цветных металлов. Наиболее удобной для изучения кинетики выщелачивания является модельная система с оксидом меди (II),

которая и была рассмотрена в данной работе. Получены кинетические кривые выщелачивания меди с помощью обратных микроэмульсий ДСН и, для сравнения, обратной микроэмульсии Д2ЭГФNa. Автор определила, что наиболее высокие скорости извлечения меди за первый час выщелачивания достигаются при использовании микроэмульсии ДСН, содержащей Д2ЭГФК ($17,58 \text{ ммоль/м}^3 \cdot \text{с}$), или капроновую кислоту ($12,33 \text{ ммоль/м}^3 \cdot \text{с}$). Эти МЭ более эффективны для извлечения меди, чем микроэмульсия Д2ЭГФNa. Они сохраняют свою структуру в процессе выщелачивания, а гидродинамический диаметр их капель практически не изменяется.

На модельной системе с оксидом цинка автором диссертации была рассмотрена возможность применения обратных МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода для извлечения цинка. Было определено, что наиболее высокая скорость извлечения цинка достигается при использовании МЭ ДСН, содержащей Д2ЭГФК ($166,33 \text{ ммоль/м}^3 \cdot \text{с}$), уже в первые 10 минут выщелачивания, а через 2 часа процесс выщелачивания выходит на равновесие. Микроэмульсия в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – керосин – вода также была испытана в процессе выщелачивания цинка из образцов цинкового гальванического шлама, полученного из электролита цинкования, предоставленного НИИ «Полнос» им. М.Ф. Стельмаха. Степень извлечения цинка из данного шлама составила 97,60 % уже через 15 минут выщелачивания, что говорит о пригодности разработанной микроэмульсии в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – керосин – вода для выщелачивания цинка из промышленных гальванических шламов.

В шестой главе представлены выводы по диссертационной работе.

Основные результаты диссертации представлены на 20 научных конференциях всероссийского и международного уровня. По результатам работы опубликовано 4 статьи в журналах, входящих в международные базы данных.

По диссертационной работе можно сделать следующие **замечания**.

1. Известно, что при МЭ выщелачивании часто наблюдается значительный унос эмульсии на твердой фазе. Изучали ли потери МЭ.

2. Для извлечения металлов из МЭ используют кислоту. Изучали ли, как распадается МЭ, и повторное ее применение.
3. Время проведения процесса выделения металлов довольно значительное, около 5 часов. Как его сократить.

Однако, высказанные замечания носят частный характер, не снижают значимости полученных результатов и не оказывают существенного влияния на общую положительную оценку диссертационного исследования.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Достоверность результатов работы и обоснованность основных выводов автора подтверждается применением современных методов исследования, воспроизводимостью полученных результатов и согласием с литературными данными. Диссертация выполнена на высоком научном уровне.

Содержание диссертации в полной мере соответствует паспорту специальности 1.4.10 Коллоидная химия по следующим пунктам:

- п.10. Теоретические основы действия поверхностно-активных веществ (ПАВ) на границах раздела фаз. Теория мицеллообразования и солюбилизации в растворах ПАВ. Микроэмульсии. Практическое использование ПАВ в технологических процессах.

Диссертационная работа Поляковой Анастасии Сергеевны на тему: «Экстрагент-содержащие микроэмульсии на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия и додецилсульфата натрия», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является законченной научно-квалификационной работой, в которой изучены экстрагент-содержащие микроэмульсии на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия и додецилсульфата натрия и их применение для выщелачивания цветных металлов.

Диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом ректора № 1523ст от 17.09.2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее

автор Полякова Анастасия Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.10 Коллоидная химия.

Официальный оппонент

доктор химических наук (02.00.02 Аналитическая химия; 02.00.04 Физическая химия), доцент,

ведущий научный сотрудник лаборатории концентрирования

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской академии наук.

Шкинев Валерий Михайлович

«15» марта 2022 г.

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.19.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук

Телефон: +7(495) 939 70 41

E-mail: vshkinev@mail.ru

Подпись В.М. Шкинева заверяю.



Шкинев Валерий Михайлович
Твердова
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН