

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.

Рассмотренная диссертационная работа А.С. Поляковой «Экстрагент-содержащие микроэмульсии на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия и додецилсульфата натрия» посвящена изучению физико-химических свойств микроэмульсий ди-(2-этилгексил)фосфата натрия и додецилсульфата натрия, содержащих экстрагенты, и их применению для выщелачивания металлов.

Актуальность диссертационной работы вызвана растущей необходимостью разработки новых энерго- и ресурсосберегающих методов переработки минерального сырья с целью извлечения цветных металлов. Для этого могут применяться самоорганизующиеся наноструктуры поверхностно-активных веществ (ПАВ), в том числе микроэмульсии. Микроэмульсии можно использовать в процессах жидкостной экстракции и микроэмульсионного выщелачивания. Особенностью метода микроэмульсионного выщелачивания является извлечение целевых компонентов и их включение в состав микроэмульсии уже на стадии обработки твердой фазы, то есть стадии выщелачивания и экстракции совмещаются в одном процессе. Для выщелачивания было предложено использовать микроэмульсии ди-(2-этилгексил)фосфата натрия (Д2ЭГФNa), содержащие в своем составе катионообменный экстрагент ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК).

Также необходимо подобрать составы микроэмульсий для выщелачивания металлов на основе других широко распространенных в промышленности ПАВ, например, додецилсульфата натрия. Эти микроэмульсии должны существовать в широком диапазоне концентраций компонентов и температур, содержать 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.

Научная новизна. Впервые показано разнонаправленное, в зависимости от её концентрации, влияние Д2ЭГФК на следующие свойства микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода: солюбилизационную ёмкость по воде, удельную электропроводность, распределение воды в каплях микроэмульсии по типам ассоциатов, гидродинамический диаметр капель. 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. 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.

Практическая значимость. Предложены составы экстрагент-содержащих микроэмульсий на основе Д2ЭГФNa и додецилсульфата натрия для извлечения ионов меди и цинка из оксидного сырья. Продемонстрирована 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, шести глав, списка сокращений и обозначений и библиографического списка. Библиографический список содержит 164 наименования.

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

В первой главе представлен обзор литературы по теме диссертации. Рассмотрены общие сведения о микроэмульсиях на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия (Д2ЭГФNa) и додецилсульфата натрия (ДСН), их применение для жидкостной экстракции и микроэмульсионного выщелачивания металлов. Показано, что

используемые для извлечения металлов МЭ должны содержать в своём составе экстрагенты, например, ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту. Отмечается, что в присутствии экстрагентов могут изменяться физико-химические свойства микроэмульсий. Проанализировано влияние соПАВ на физико-химические свойства микроэмульсий Д2ЭГФNa и ДСН. Литературный обзор достаточно полно отражает публикации по теме диссертации, что позволило на его основе сформулировать цель и задачи настоящей работы.

Во второй главе описаны основные объекты и методы исследования, в том числе приготовление микроэмульсий, определение областей существования микроэмульсий, определение физико-химических свойств микроэмульсии (электропроводность, диаметр капель, распределение воды по типам ассоциатов). Также в разделе подробно представлено описание методики микроэмульсионного выщелачивания металлов (Cu, Zn) из частиц твёрдой фазы, а также анализа реэкстракта на содержание извлекаемых металлов.

В третьей главе диссертации описаны свойства экстрагент-содержащей микроэмульсии Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода и показано влияние этих свойств на процесс выщелачивания меди на модельной системе с оксидом меди (II). Определена зависимость солубилизационной ёмкости микроэмульсии Д2ЭГФNa в декане в зависимости от концентрации Д2ЭГФК. По зависимостям удельной электропроводности микроэмульсий от содержания воды определён порог объёмной перколяции микроэмульсии Д2ЭГФNa, при котором происходит структурный переход от обратной микроэмульсии с изолированными каплями к перколированной обратной микроэмульсии. Продемонстрировано, что структура микроэмульсии Д2ЭГФNa оказывает влияние на скорость выщелачивания меди из оксида меди (II) – более высокая скорость выщелачивания достигается при использовании перколированной обратной микроэмульсии.

Проведен анализ ИК-Фурье спектров микроэмульсий Д2ЭГФNa, на основании которого рассчитаны мольные проценты воды трёх типов в каплях микроэмульсии – ионосвязанной, объёмной и находящейся между углеводородными радикалами ПАВ. По полученным данным определено, что зависимость мольного процента ионосвязанной воды от концентрации Д2ЭГФК проходит через максимум при концентрации Д2ЭГФК в органической фазе 0,1 моль/л. Этот максимум соответствует наиболее широкой области существования микроэмульсии. Охарактеризованы

гидродинамические диаметры капель микроэмульсии Д2ЭГФNa при различных концентрациях Д2ЭГФК и воды. 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 было высказано предположение о разнонаправленном действии Д2ЭГФК в зависимости от её концентрации.

В четвёртой главе диссертации рассмотрены физико-химические свойства экстрагент-содержащих микроэмульсий додецилсульфата натрия. Определён порог объёмной перколяции микроэмульсии в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода, при котором происходит структурный переход от обратной микроэмульсии с изолированными каплями к перколированной обратной микроэмульсии. Определено, что структура данной микроэмульсии также оказывает влияние на скорость выщелачивания меди из оксида меди (II).

Охарактеризованы зависимости диаметра капель микроэмульсии в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – декан – вода от мольного соотношения воды и ДСН. Коэффициенты полученных линейных уравнений можно выразить на основе справочных физических величин – молярных объёмов воды и ПАВ, а также площади на межфазной границе «вода – масло», приходящейся 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 теоретического уравнения для оценки диаметров капель обратной микроэмульсии ДСН на основе справочных данных.

Определены области существования микроэмульсий в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода в присутствии экстрагентов Д2ЭГФК, капроновая кислота, а также смесь ТБФ и уксусной кислоты. Получены фазовые диаграммы исследуемых микроэмульсий, содержащих 0,25 моль/л экстрагентов, а также рассмотрено влияние концентрации экстрагентов в органической фазе на сольбилизационную ёмкость по воде микроэмульсий при 20°C и 80°C. Для микроэмульсий в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода определены гидродинамические диаметры капель. Показано, что они находятся в диапазоне от 4 до 15 нм, в зависимости от концентрации экстрагентов и мольного соотношения воды

и ДСН. На основании проведенного исследования предложены составы микроэмульсий ДСН, которые можно использовать в процессе микроэмульсионного выщелачивания металлов.

В пятой главе диссертации рассмотрено применение микроэмульсий 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. Определено, 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 рассмотрен процесс выщелачивания цинка с помощью обратных МЭ в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода. 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 «Полюс» 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. Полученные результаты можно использовать в дальнейшем для разработки новых технологий для гидрометаллургической переработки рудного и вторичного техногенного сырья, в том числе отходов гальванического производства.

В шестой главе представлены выводы по диссертации.

Апробация работы. 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. При определении солюбилизационной емкости обратных микроэмульсий не указано содержание воды в исходных компонентах, в частности, в органических растворителях – декане, керосине и пр. Нет также информации о том, удалялась ли предварительно из них вода. Данное обстоятельство не может не вносить определенную погрешность в полученные результаты.

2. Было бы логично графически сопоставить изменение радиуса капель и изменение электропроводности при переходе от обратной микроэмульсии к перколяционной. Попытка автора сопоставить эти данные в таблицах (например, таблица 3.7. – Д2ЭГФК как со-ПАВ) вызывает дополнительные вопросы – почему, например, диаметр капель практически не меняется при переходе от обратной м/э к перколяционной (4,0 нм и 5,8 нм, соответственно), а электропроводность возрастает почти в 5 раз (от 6,1 мСм/см до 30,0 мСм/см)?

3. Не совсем понятен введенный автором термин «второй растворитель» для Д2ЭГФК (рис.3.7). Что значит «второй»? Избыток Д2ЭГФК растворим в органической фазе, образуя смешанный растворитель. Но сам термин «растворитель», если речь идет о дисперсных системах, в частности, микроэмульсиях, на мой взгляд, вообще не корректен, т.к. есть «дисперсная фаза» и «дисперсионная среда».

4. На рисунке 4.5 приведена изотерма межфазного натяжения на границе с деканом в присутствии смеси ПАВ – ДНС, бутанол-1 и Д2ЭГФК. Какой физический смысл с данным случае имеет величина s_0 в таблице 4.3? «Чья» это посадочная площадка 0,5 нм²? Общая для всех трех ПАВ площадь полярной группы?

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 соллобилизации 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

кандидат химических наук (02.00.11 Коллоидная химия), доцент кафедры коллоидной химии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Киенская Карина Игоревна 

«15» марта 2022 г.

125047, г. Москва, Миусская пл., д.9.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Телефон: +7(903) 116 60 17

E-mail: kienskaia.k.i@muctr.ru

Подпись К.И. Киенской заверяю.



