

ОТЗЫВ

на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук
Курдаковой Светланы Владимировны
на тему «Термодинамические свойства и устойчивость органической фазы
в экстракционных системах Д2ЭГФК – *o*-ксилол – вода – азотная кислота –
нитрат неодима (самария, европия, гадолиния)»
по специальности 02.00.04-физическая химия

Диссертационная работа Курдаковой С.В. посвящена актуальной проблеме построения физико-химических моделей экстракционных процессов, протекающих при извлечении редкоземельных элементов (РЗЭ) из различных сред. Работа представляет собой законченное научное исследование.

Актуальность работы определяется необходимостью создания новых технологических процессов выделения РЗЭ – важного материала современной промышленности, востребованного в радиоэлектронике, приборостроении, атомной технике, машиностроении, химической промышленности, в металлургии и др. Соли РЗЭ привлекают пристальное внимание для получения оптоволокна, при производстве солнечных батарей, а также аккумуляторов. Мировое производство РЗЭ превышает 130 тысяч тонн в год.

К настоящему времени существуют различные технологии выделения, группового и индивидуального разделения ионов РЗЭ, тем не менее, потребность в создании новых технологических процессов для переработки определенных видов нового сырья остается актуальной задачей химической технологии. Помимо этого, в настоящей работе предполагается использовать в качестве сырья для выделения РЗЭ отходы производства фосфорных удобрений – фосфогипс. Разрабатываемая технология призвана не только выделять ценное минеральное сырье из отходов, но также снижать объем и токсичность самих отходов, что находится в русле основной тенденции изменения подходов к современным производственным процессам.

В представленной работе был применен системный мультидисциплинарный подход к решению задачи разработки новой технологии выделения РЗЭ.

Для решения поставленной задачи Курдаковой С.В. было выполнено детальное исследование процессов, протекающих при экстракционном выделении ионов лантаноидов в органическую фазу, содержащую ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту. Представленное исследование заложило прочный экспериментальный фундамент для проведения расчета параметров будущей технологии. В рамках диссертационной работы Курдаковой С.В. было изучено пять бинарных систем, содержащих ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту, а также четыре тройные системы и четыре пятикомпонентные системы, включающие ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту, *o*-ксилол, минеральную кислоту и соли ионов РЗЭ. Следует отметить, что большинство из описываемых систем впервые были охарактеризованы надежными экспериментальными данными. К несомненным находкам работы следует отнести мультидисциплинарный подход к решению проблем так называемой «третьей фазы» - нерастворимого осадка на поверхности контакта фаз, который чрезвычайно затрудняет разделение фаз. В результате проведенного исследования Курдаковой С.В. удалось подтвердить, что на границе фаз образуется комплекс иона лантаноида с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой, а также были детально изучены фазовые диаграммы тройных систем *o*-ксилол- ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – соль РЗЭ, что позволит в дальнейшем управлять образованием нерастворимого осадка соли металла.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, основных результатов, выводов, списка литературы и приложения. Общий объем диссертации 133 страницы, в том числе 70 рисунков и 50 таблиц. Список цитируемой литературы включает 123 источника. Во введении обосновывается актуальность темы, выбор объектов и целей исследования. Литературный обзор диссертации посвящён обобщению и анализу сведений об экстракционных равновесиях, включающих органический разбавитель, минеральную кислоту, ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту и соль РЗЭ. Глава полно отражает текущее состояние экстракционных исследований в указанной области и содержит исчерпывающую информацию относительно строения и свойств комплексов РЗЭ с ди-(2-этилгексил)фосфорной ки-

слотой. Основное внимание в обзоре сосредоточено на анализе литературных источников за последние десять лет.

Однако литературный обзор не свободен от недостатков, к их числу следует отнести некоторую вольность терминологии, например, «структура комплекса подтверждена методами ионизации электроспрея» вместо «строение комплекса подтверждено методом масс-спектрометрии и использованием электроспрей-ионизации», аналогично MALDI.

В экспериментальной части приведены детальные описания используемых методов и подходов, а также способы обработки результатов измерений. Используемые в работе методы исследования (ДСК, ИСП-АЭС, РФА, рентгеноспектральный микроанализ, сканирующая электронная микроскопия и мультядерный ЯМР) отвечают современному уровню физико-химических исследований. **Достоверность и новизна** полученных в диссертации **результатов** не вызывает сомнений.

В обсуждении результатов рассмотрены бинарные, тройные и пятикомпонентные системы, включающие синтезированные в данной работе соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты с ионами неодима, самария, европия и гадолиния. Следует отметить, что **большинство результатов** в данной работе было **получено впервые**. К несомненным плюсам работы следует отнести нахождение универсала системы – избыточных объемов, которая позволяет получать численные характеристики системы вне зависимости от природы и количества примесей в ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоте, что несомненно важно при работе с реагентами технической чистоты. В целом диссертацию можно оценить как значительный вклад в физическую химию экстракционных процессов извлечения ионов РЗЭ. **Выводы и рекомендации**, сформулированные в диссертации, вполне **обоснованы**.

К сожалению, и обсуждение результатов не свободно от неточностей формулировок мыслей автора.

При обсуждении состава комплексов РЗЭ с ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой приводятся масс-спектры отходящих при нагревании газов, однако выбор иллюстрирующих ионов довольно необычен, помимо иона с m/z 78 (бен-

зол) также выбраны ионы с m/z 80 и 95, принадлежность которых никак не обсуждается, а причины выделения фрагментов с такой массой также не ясны.

Также в работе был сделан вывод, что увеличение плотности раствора над осадком соли РЗЭ с ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой связано с уменьшением содержания *o*-ксилола в растворе вследствие набухания полимера. Этот вывод выглядит блекло, сделать заключение авторитетным мог бы расчет понижения концентрации *o*-ксилола (и как следствие увеличения плотности) основываясь на оценке количества ксилола в твердой фазе.

Кроме того, в работе присутствует ряд текстуальных опечаток, некоторые из которых оказались и в автореферате, например, в выводах указывается, что влиянием комплекса самария с ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой можно пренебречь вплоть до мольных долей 0.012, тогда как в тексте диссертационной работы указаны значения, превышающие это пороговое значение.

В целом высказанные замечания носят рекомендательный характер и не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы С.В. Курдаковой.

Автореферат и 8 публикаций соответствуют диссертационной работе и достаточно полно отражают ее содержание.

Результаты диссертационной работы С.В. Курдаковой можно рекомендовать для использования в академических и отраслевых институтах (ИОХ РАН, ИОНХ РАН, ИНЭОС РАН, ГИАП), а также в вузовских учебных курсах (МГУ, НГУ, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ВХК РАН).

Диссертация Курдаковой Светланы Владимировны отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04– «Физическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова. Диссертационная работа оформлена согласно приложениям

№ 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Курдакова Светлана Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук,
старший научный сотрудник кафедры
радиохимии химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова



Борисова Наталия Евгеньевна

06.12.2018

Контактные данные:

тел.: 7(495)939 32 24, e-mail: borisova.nataliya@gmail.com

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация: 02.00.01 – «Неорганическая химия»

119991, РФ г.Москва, Ленинские Горы, д.1, стр.3

МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет

Тел.: +7(495) 939 3571; e-mail: dekanat@chem.msu.ru