

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Станковой Анастасии Вадимовны на тему «ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАССЛА-
ИВАНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ
ВОДА – ОКСИЭТИЛИРОВАННЫЙ НОНИЛФЕНОЛ – ВЫСАЛИВАТЕЛЬ»,
представленную на соискание ученой степени **кандидата химических наук**
по специальности **02.00.04 – Физическая химия.**

Актуальность темы диссертационной работы. Традиционная жидкостная экстракция–процесс с участием двух взаимно не растворимых (ограниченно растворимых) жидкостей, между которыми распределяется экстрагируемое вещество. В результате взаимодействия разделяемой смеси с экстрагентом в виде отдельных жидких фаз получают два продукта: рафинат и экстракт. Рафинат представляет собой продукт, полученный из разделяемой смеси, из которой, в основном, удалено экстрагируемое вещество. Экстракт представляет собой экстрагент, который в результате проведения процесса обогащен экстрагируемым веществом. Достоинствами экстракции является низкая температура проведения процесса, небольшие затраты тепловой энергии, возможность подбора высокоселективных экстрагентов, что обеспечивает высокую производительность, селективность и эффективность при выделении, разделении и концентрировании целевых компонентов. Однако есть и недостатки в использовании процессов водной/органической экстракции. В частности, во многих из них используются токсичные и легковоспламеняющиеся органические разбавители, которые строго регулируются в зависимости от их воздействия на окружающую среду, что значительно увеличивает стоимость целевого продукта. В последние два десятилетия стали широко использовать различные водные двухфазные системы на основе ПАВ и высаливателей. Они сохраняют все практические преимущества традиционной экстракции жидкость-жидкость, но являются не токсичными, не горючими и не дорогими веществами, обладающими благоприятными характеристиками фазового разделения и массопереноса, которые совместимы с обычным оборудованием для

экстракционных процессов. Распределение растворенных веществ находится между двумя полностью водными фазами. Хорошо подобранная структура ПАВ (гидрофобного фрагмента алкильной основной цепи в сочетании с индивидуальным количеством гидрофильных функциональных групп) с учётом свободных энергий Гиббса гидратации катиона и аниона высапывателя способствуют разделению фаз и исключительной эффективностью экстракции соединений. С этих позиций применение двухфазной водной экстракции ионов металлов в системах оксиэтилированный нонилфенол – высаливатель может устраниТЬ потребность в летучих органических соединениях во различных технологиях выделения, разделения и концентрирования металлов из промышленных отходов. Актуальность темы диссертации не вызывает сомнения.

Научная новизна работы. Диссертационная работа является систематическим исследованием в области физической химии. В настоящей работе изучены условия фазообразования в системах оксиэтилированный нонилфенол – соль – вода в зависимости от природы фазообразующей соли и температуры. На основании экспериментальных данных построены фазовые диаграммы, отражающие влияние природы фазообразующей соли и температуры на положение бинодальных кривых в изученных системах. Установлены закономерности способности фазообразующих солей к высаливанию оксиэтилированного нонилфенола из водных растворов. Анионы меньшего размера и большего заряда обладают большей высаливающей способностью, что хорошо согласуется с литературными данными. Показана возможность применения изученных водных двухфазных систем для концентрирования ионов некоторых металлов.

Теоретическая и научно-практическая значимость. Автор при исследовании факторов, влияющих на процесс фазообразования в водно-солевых системах на основе ПАВ высказывает своё мнение, что способность к расслаблению водных систем связана с разностью энергий гидратации и сольватации фазообразующей соли. При этом, чем лучше гидратирована соль и хуже сольватирована, тем меньшая концентрация соли необходима для образования

двух фаз. Показана возможность использования оксиэтилированных нонилфенолов для концентрирования ионов металлов в присутствии неорганических (хлорид-, бромид-, иодид-, тиоцианат ионов) и органических (сульфарсазен) комплексообразователей при различной температуре. Экспериментальные данные изучения фазовых равновесий в системах вода – неонол АФ 9-12 – неорганическая соль и вода – неонол АФ 9-25 – неорганическая соль могут использоваться в качестве справочных материалов, а результаты данного исследования могут при разработке эффективных химико-технологических процессов, отвечающих требованиям зеленой химии.

Структура и содержание работы. Предложенная к защите диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, включающей четыре главы, выводов, списка литературы (229 наименования) и приложения. Работа изложена на 169 страницах машинописного текста, содержит 92 рисунка, 29 таблиц и 15 таблиц в приложении. Во введении автором обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы. В литературном обзоре проводится анализ известных данных по фазовым равновесиям в системах ПАВ-высаливатель-вода. Рассматриваются основные закономерности фазообразования в зависимости от строения ПАВ и природы высаливателя. Диссертант обобщает данные по применению двухфазных водных систем в экстракционных процессах при извлечении, концентрировании и разделении солей металлов. Отмечает недостатки и преимущества этих методов. В заключение автор делает вывод, что в литературе практически отсутствуют данные о фазообразовании в системах оксиэтилированный нонилфенол – соль – вода и обосновывает необходимость проведения исследования по этой теме.

Во второй главе приведены сведения о реактивах и методах исследования, использованных при выполнении работы. Фазовые равновесия в системах вода – неонол – неорганическая соль изучены визуально-политермическим методом и изотермическим методом сечений Р. В. Мерцлина. Распределение

ионов металлов и органических комплексообразующих реагентов между фазами определено классическими аналитическими методами.

В третьей главе представлены результаты изучения высаливания оксиэтилированных ПАВ (неонолов и синтанолов) неорганическими солями непереходных металлов и аммония. Оценку высаливающей способности осуществляли путем построения полиграфм изоконцентрационных сечений. На основании экспериментальных данных построены фазовые диаграммы, отражающие влияние природы фазообразующей соли и температуры на положение бинодальных кривых в изученных системах. Результаты качественной и количественной оценки свидетельствуют, что природа ПАВ также влияет на высаливающую способность неорганических солей. Определяющую роль при этом оказывает степень оксиэтилирования ПАВ – чем она выше, тем ниже высаливающая способность солей.

В четвертой главе описаны результаты изучения фазовых равновесий в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – неорганическая соль. На основании анализа схемы топологической трансформации фазовых диаграмм систем вода – оксиэтилированное ПАВ – неорганическая соль и установленных закономерностей высаливания оксиэтилированных ПАВ неорганическими солями показано, что лучшими высаливателями при температурах близких к комнатной являются соли многозарядных анионов, а при более высокой температуре – хлориды щелочных металлов.

В пятой главе представлены оптимальные параметры экстракции и результаты изучения распределения ионов металлов в системах вода – неонол АФ 9-12 – высаливатель и ряда органических комплексообразующих реагентов в системе вода – неонол АФ-9-12 – NaCl. Предложено уравнение реакции экстракции изучаемых трёхзарядных ионов металлов. Изучено комплексообразование свинца с сульфарсазеном. Определён состав извлекаемого комплекса методами изомолярных серий, насыщения и сдвига равновесия. Предложена экологически безопасная двухфазная водная система с ПАВ и высаливателем для экстракционного извлечения солей некоторых металлов.

Достоверность и степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Достоверность полученных автором результатов и выводов основана на использовании основных физико-химических методов анализа и классической термодинамики.

Публикации и основное содержание диссертации отражено в **28** работах. Список публикаций включает **11** статей, **9** в рекомендованных ВАК изданиях, из них **5** статей из списков международного цитирования Web of Science и Scopus и тезисы **17** докладов.

Замечания по содержанию и оформлению диссертации. По содержанию и оформлению имеются следующие замечания.

1. Цель работы и задачи исследования сформулированы некорректно. Нет конкретной цели по отношению к объекту, для которого будет определена экстракционная способность. Как пример, можно взять третий пункт в задачах исследования «Изучить закономерности распределения ионов металлов в присутствии анионов-комплексообразователей, органических комплексообразующих реагентов и их комплексов с ионами металлов в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – неорганическая соль». Это очень широкий класс различных ионов металлов, анионов комплексообразователей и органических комплексообразующих реагентов. Данную задачу невозможно решить в рамках одной кандидатской диссертации.

2. Не описана конкретная методика проведения эксперимента по распределению ионов металлов между фазами (стр.44-45): «...Экстракцию при 60°C осуществляли в градуированных пробирках с притертой пробкой, выдерживали в термостате до установления равновесия, после чего пробирку охлаждали проточной водой и отделяли водную фазу, которую анализировали на содержание катиона металла». Не ясно какая температура проточной воды, где учёт объёма фаз и при какой температуре определялось распределения ионов металлов? При этом непонятно в каком режиме оно шло при этой неизвестной температуре – в диффузионном или при перемешивании фаз? Какая воспроизводимость этих опытов?

3. Не удачны некоторые формулировки (например, параграф 5.3.2): «...на первом этапе снимают спектры». Снимают шляпу и т.д., а спектры записывают или регистрируют.

4. При изучении возможности экстракционно-фотометрического определения свинца с сульфарсазеном не учтено мешающее действие достаточно устойчивых комплексов с катионами кадмия, никеля, марганца и цинка, которые могут выступать в качестве загрязнителей природных и промышленных сточных вод и характеризуются достаточно низкими величинами ПДК.

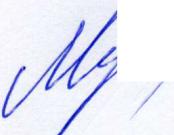
5. Данные, полученные в пятой главе, подтверждают гидратно-сольватный механизм экстракции изученных трехзарядных катионов, но в уравнении экстракции необходимо учитывать константу комплексообразования этих ацидокомплексов.

6. Предполагая координационный механизм экстракции необходимо выделить образующиеся комплексы с органическими реагентами, установить их состав и донорные центры лигандов, а потом обсуждать соответствующий механизм экстракции.

Заключение. Реценziруемая диссертация является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований выявлены факторы, влияющие на процесс фазообразования в водно-солевых системах на основе ПАВ и установлено, что способность к расслаиванию водных систем связана с разностью энергий гидратации и сольватации фазообразующей соли. Показана возможность применения оксиэтилированных нонилфенолов для концентрирования ионов металлов в присутствии неорганических (хлорид-, бромид-, иодид-, тиоцианат ионов) и органических (сульфарсазен) комплексообразователей при различной температуре. Результаты данного исследования могут быть использованы при разработке эффективных химико-технологических процессов, отвечающих требованиям зеленой химии.

Оценивая диссертацию Станковой Анастасии Вадимовны на тему «Закономерности расслаивания и распределение ионов металлов в системах вода – оксиэтилированный нонилфенол – высаливатель», в целом, следует отметить, что она, несомненно, актуальна, логически завершена, выполнена на современном экспериментальном и теоретическом уровне. Представленная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а ее автор Станкова Анастасия Вадимовна заслуживает присуждения ученой степени **кандидата химических наук** по специальности **02.00.04 – Физическая химия**.

Официальный оппонент: Муринов Юрий Ильич, доктор химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), профессор (специальность 02.00.04 – Физическая химия), заведующий лабораторией координационной химии УФИХ УФИЦ РАН, E-mail: murinov@anrb.ru; тел.: 8(347)235 54 00. Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук 450054, г. Уфа, проспект Октября 69, тел.: 8(347)235 60 66, E-mail: director@anrb.ru


Ю.И. Муринов

15.06.2021

Подпись Ю.И. Муринова заверяю:

Ученый секретарь УФИХ РАН,
Доктор химических наук, профессор


Ф.А. Гималова