

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 212.204.07, созданного на базе Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации, по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук.

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета
от «20» сентября 2018 года, протокол № 4

О присуждении Зинину Дмитрию Сергеевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Фазовые превращения при попутном извлечении РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты» в виде рукописи по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, химические науки, принята к защите «17» мая 2018 года, протокол № 3, диссертационным советом Д 212.204.07, созданным на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» Министерства образования и науки Российской Федерации (125047, Москва, Миусская площадь, 9, приказ о создании диссертационного совета от «12» августа 2013 года № 420/нк).

Соискатель **Зинин Дмитрий Сергеевич**, «01» марта 1992 года рождения, в 2014 году с отличием окончил Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации.

Освоил программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации в 2018 году.

Диссертация выполнена на кафедре общей и неорганической химии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор **Бушуев Николай Николаевич**, гражданин Российской Федерации, профессор кафедры общей и неорганической химии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор **Черемисина Ольга Владимировна**, гражданка Российской Федерации, заведующая кафедрой физической химии Факультета переработки минерального сырья Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», Санкт-Петербург;

кандидат химических наук, **Барышникова Оксана Владимировна**, гражданка Российской Федерации, доцент кафедры химической технологии и новых материалов Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Москва;

дали *положительные* отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, в своем *положительном* заключении, подписанном доктором технических наук, профессором **Ильиным Александром Павловичем**, заведующим кафедрой технологии неорганических веществ, и доктором химических наук, профессором **Кузнецовым Владимиром Васильевичем**, профессором кафедры неорганической химии, указала, что автор диссертации Зинин Дмитрий Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (отзыв рассмотрен, обсужден и одобрен на совместном заседании кафедры технологии неорганических веществ и кафедры неорганической химии «16» июня 2018 года, протокол № 16).

Соискатель имеет 19 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 19 работ, из них 8 работ опубликовано в рецензируемых научных изданиях, определенных Высшей аттестационной комиссией. Общий объем работ по теме диссертации составляет 120 страниц. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных работах.

Все работы опубликованы соискателем в соавторстве с научным руководителем. Личный вклад соискателя составляет не менее 75 % и состоит в формулировании задач, анализе литературы, планировании экспериментов; получении, анализе, обработке и интерпретации данных; апробации результатов и подготовке публикаций.

Наиболее значительные работы соискателя из числа включенных в перечень рецензируемых научных изданий, определенных Высшей аттестационной комиссией:

1. Зинин Д.С., Бушуев Н.Н. О возможности выделения РЗЭ из смеси оксалатов кальция и лантаноидов // Журнал неорганической химии. 2018. Том 63. № 2. С. 239-244 [Zinin D.S., Bushuev N.N. Isolation of rare-earth elements from mixtures of calcium and lanthanides oxalates // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2018. V. 63. № 2. P. 251-255. DOI: 10.1134/S0036023618020225].

2. Бушуев Н.Н., Зинин Д.С. Особенности термического разложения оксалатов кальция и РЗЭ. Журнал неорганической химии. 2016. Том 61. № 2. С. 173-179 [Bushuev N.N., Zinin D.S. Thermal decomposition features of calcium and rare-earth oxalates // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2016. Vol. 61. № 2. P. 161-167. DOI: 10.1134/S0036023616020030].

Соискателем опубликовано 9 работ в материалах всероссийских и международных конференций, 2 работы в сборниках научных трудов. Монографий, патентов и авторских свидетельств не имеет.

На диссертацию и автореферат поступило 9 отзывов, все *положительные*.

В отзывах указывается, что представляемая работа характеризуется высоким теоретическим и экспериментальным уровнем, имеет большое научное и практическое значение и по своей новизне и актуальности соответствует требованиям Высшей аттестационной комиссии.

Отзывы поступили от:

Булатова Михаила Анатольевича, доктора технических наук, профессора, генерального директора общества с ограниченной ответственностью «ЦЕНТР-ПРОЕКТ ИМПЕКС»;

Евдокимова Анатолия Аркадьевича, доктора химических наук, профессора кафедры энергетических технологий, систем и узлов Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»;

Зуева Бориса Константиновича, доктора технических наук, профессора, заведующего лабораторией химических сенсоров и определения газообразующих примесей Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции «Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского Российской академии наук»;

Кочеткова Сергея Павловича, доктора технических наук, профессора кафедры строительного производства Коломенского института (филиала) Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский политехнический университет»;

Локшина Эфройма Пинхусовича, доктора технических наук, главного научного сотрудника лаборатории химии и технологии редкоземельных элементов Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»;

Мудрук Натальи Владимировны, кандидата технических наук, младшего научного сотрудника лаборатории химии и технологии сырья тугоплавких редких элементов того же института;

Норова Андрея Михайловича, кандидата технических наук, директора по промышленной технологии открытого акционерного общества «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам имени профессора Я.В. Самойлова»;

Сережкина Виктора Николаевича, доктора химических наук, профессора кафедры неорганической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»;

Смарыгина Сергея Николаевича, кандидата химических наук, профессора кафедры химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный аграрный университет - МСХА имени К.А. Тимирязева».

Отзывы содержат следующие *замечания и вопросы*:

(1) распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) между твердой фазой осадков-шламов и жидкой фазой экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) не достаточно исследовано: результаты анализа исходной ЭФК не приведены; вероятно, процесс концентрирования РЗЭ имеет периодический накопительный характер по мере отстаивания и обновления ЭФК в процессе ее хранения; известно, что в исходной ЭФК сумма РЗЭ обогащена иттрием, РЗЭ средней и тяжелой групп по сравнению с суммой РЗЭ исходного апатитового концентрата; в осажденном из ЭФК концентрате такого обогащения не наблюдается, что указывает на различную эффективность осаждения отдельных РЗЭ и снижает перспективность использования изучаемых осадков в качестве сырья для получения РЗЭ;

(2) не представлены методы утилизации побочных продуктов: осадков $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ и $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, жидких фаз, содержащих сульфаты, фосфаты и нитраты; предложен наиболее простой способ решения данной проблемы – это возвращение всех отходов в производство минеральных удобрений и инсектофунгицидов; утверждается, что концентрирование РЗЭ по предложенному механизму может быть

использовано для извлечения РЗЭ в условиях существующих производств ЭФК без передела оборудования; введение в схему больших объемов оксалатных растворов, переработка оксалатов и другие новые операции изменяют материальные потоки и аппаратурную схему; утверждение автора требует проведения испытаний и составления материального баланса;

(3) методика аналитического определения РЗЭ в сульфатных осадках ЭФК имеет качественный полуквантитативный характер, не достаточную точность и погрешность, отсутствует контрольная группа образцов; не установлено содержание элементов с сильными аналитическими линиями К-серии Ca, Ti, Sr, Y; корреляционный анализ полученных результатов не выполнен; метод рентгеноспектрального определения РЗЭ не апробирован на других образцах, например, отходах фосфогипса;

(4) исследование влияния $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ на извлечение РЗЭ из растворов ЭФК в осадок на основе $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ проводилось при температуре 25 °С, в то время как реальное образование осадка происходит при температуре выше 90 °С; при этом использовались фосфорнокислотные растворы, содержание церия в которых многократно превышало содержание РЗЭ в ЭФК; все это должно сказываться на равновесиях в излучавшихся системах; следует учитывать, что растворимость фосфатов РЗЭ значительно снижается при повышении температуры;

(5) при введении соли $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ в раствор в сульфатном осадке должна получаться смесь сульфатов и фторидов РЗЭ, методами термогравиметрического и рентгенофазового анализов установлено образование термически устойчивых соединений: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, $\text{Na}_6\text{Ca}_4(\text{SO}_4)_6\text{F}_2$ и $\text{Ca}_8\text{Ln}_2(\text{PO}_4)_5\text{O}_2$; не понятно, регистрировалось ли наличие простых фторидов РЗЭ, которые также являются термически устойчивыми соединениями, или их концентрации очень низкие;

(6) отсутствуют данные о произведениях растворимости соединений РЗЭ и кальция, необходимые для исследования оксалатной конверсии сульфатного осадка-шлама; не представлена оценка наиболее вероятных температур и продуктов фазовых превращений соединений РЗЭ и кальция с помощью термодинамических расчетов; в таблице 2 автореферата приводится содержание 54 компонентов в образцах оксалатной конверсии, выполнен анализ осадков и упаренных растворов, но не указано, во сколько раз фильтраты упаривались;

(7) образование индивидуальных фаз La_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} и Nd_2O_3 доказано в недостаточной степени; образование промежуточных фаз оксида церия(III) и оксокарбонатов La и Nd не подтверждено инструментальными методами, и носит предположительный оценочный характер, позволяющих автору объяснить снижение температуры фазовых превращений; процесс восстановления CeO_2 и Pr_6O_{11} пероксидом водорода не исследован, количественный анализ жидкой фазы, содержащей смесь сульфатов РЗЭ, не выполнен.

(8) при исследовании процесса разделения оксидов РЗЭ и CaO с помощью дийодметана, не представлены результаты количественного анализа и не использован метод центрифугирования для более четкого разделения твердых фаз; разделение оксидов РЗЭ и кальция в тяжелых жидкостях может представлять научный интерес, практическое использование для этого исследованных в работе растворов сахарозы, глицерина и тяжелых жидкостей представляется нецелесообразным;

(9) предложен достаточно радикальный метод удаления примесной фазы фторида кальция – это кипячение в растворе азотной кислоты; существуют другие методы повышения растворимости CaF_2 , например, в результате комплексообразования в растворе Трилона-Б или фторида аммония; не предприняты попытки разделения смеси РЗЭ на групповые концентраты или индивидуальные элементы.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован их высокой компетентностью в вопросах неорганической химии редкоземельных элементов и их соединений, разработки методов извлечения и обогащения лантаноидов из экстракционной фосфорной кислоты и ее отходов, которая подтверждена большим количеством научных публикаций и патентов в области экспериментального исследования фазовых превращений соединений РЗЭ и практической реализации процессов выделения РЗЭ из ЭФК, что дает возможность корректно оценить научную и практическую значимость представленной диссертационной работы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

предложен метод попутного извлечения РЗЭ из сульфатных осадков-шламов упаренной экстракционной фосфорной кислоты, содержащих 3,5-4,0 масс. % РЗЭ, позволяющий предотвратить безвозвратную потерю La, Ce, Pr, Nd, Sm при внесении РЗЭ-содержащих удобрений в почву; присутствие $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ в растворе ЭФК способствует включению РЗЭ в структуру $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ на основе гетеровалентного замещения $2\text{Ca}^{2+} = \text{Na}^+ + \text{Ln}^{3+}$ и увеличивает степень извлечения РЗЭ в 6-8 раз;

а также оригинальный метод гетерогенной оксалатной конверсии сульфатного осадка-шлама ЭФК, содержащего РЗЭ; данный метод позволяет провести глубокую очистку от примесных соединений F, Na, Al, Si, P, S, Ti, Mn, Fe, Th, U и получить осадок $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, содержащий до 16 масс. % оксалатов La-Sm практически без потерь РЗЭ;

показано, что кальцит CaCO_3 препятствует формированию твердого раствора оксидов РЗЭ и способствует сохранению индивидуальных фаз La_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} и Nd_2O_3 , при этом оксиды La_2O_3 и Nd_2O_3 инициируют разложение CaCO_3 при более низкой температуре 736°C по сравнению с температурой разложения чистого кальцита 883°C ;

установлена раздельная кристаллизация оксалатов РЗЭ и кальция в растворе азотной кислоты при температуре 95°C и внесении заправки оксалатов РЗЭ, при этом получены чистые кристаллы $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$ (98-99 масс.%) с общим выходом 80-81 %.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

разработан способ попутного извлечения РЗЭ, основанный на структурной близости соединений $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{LnPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Данный способ предполагает возможность использования полугидрата сульфата кальция в качестве сорбента для извлечения РЗЭ из растворов ЭФК с образованием осадков $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ с высокой концентрацией изоморфно-включенных РЗЭ;

изучено влияние примесной фазы $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ в ЭФК способствует включению РЗЭ в структуру $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ преимущественно по схеме гетеровалентного замещения $2\text{Ca}^{2+} = \text{Na}^+ + \text{Ln}^{3+}$. Попутное извлечение La, Ce, Pr, Nd, Sm при упаривании ЭФК обеспечивается в результате кристаллизации осадка-шлама, содержащего твердый раствор $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} - [\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{LnPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]$;

показана перспективность использования серноокислотной обработки смеси CaCO_3 и оксидов РЗЭ, приводящей к образованию сульфатного концентрата РЗЭ в жидкой фазе и практически полному удалению примесей кальция в твердую фазу в виде $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

изложены новые оригинальные способы разделения оксидов РЗЭ и кальция с помощью диодметана CH_2I_2 и водных растворов глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ и сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

исследованы и предложены методы получения оксалатных, сульфатных и оксидных концентратов РЗЭ (содержание основной фазы 98-99 масс. %) из сульфатных осадков-шламов, выделенных из упаренной экстракционной фосфорной кислоты.

впервые разработана неразрушающая методика экспрессного рентгенофлуоресцентного определения РЗЭ в осадках $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, отвечающая III категории точности согласно ГОСТ 41-08-221-04. Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован численный метод обработки спектров рентгеновской флуоресценции, линейный регрессионный анализ, позволяющий четко разделить перекрывания близких спектральных линий лантаноидов La, Ce, Pr, Nd, Sm. Данная методика может быть рекомендована для определения содержания РЗЭ в фосфогипсовых и фосфополугидратных отходах;

обнаружено, что оксиды РЗЭ цериевой группы могут способствовать разложению карбоната кальция при температуре 736°C по сравнению с более высокой температурой разложения чистого кальцита 883°C , что имеет практическое значение при термическом разложении CaCO_3 ;

определено, что термическое разложение на воздухе изоморфной смеси оксалатов РЗЭ, в которой преобладает $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, завершается образованием твердого раствора оксидов РЗЭ при достаточно низкой температуре 375°C по сравнению с температурами разложения оксалатов La, Nd, Pr $700-900^\circ\text{C}$.

Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения и внедрения в научных и образовательных организациях, а также при разработке методов попутного извлечения лантаноидов на существующих предприятиях по получению ЭФК и минеральных удобрений.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

– теоретическая часть диссертации построена на известных проверяемых данных об областях применения и способах получения РЗЭ из минералов, разделении и аналитическом определении лантаноидов; рассмотрены возможные источники и методы выделения РЗЭ в процессе получения ЭФК; изложены пути включения РЗЭ в структуру сульфата кальция в виде фосфатов и двойных сульфатов РЗЭ, а также возможное влияние гексафторосиликата натрия на извлечение РЗЭ; с целью поиска возможных методов выделения и очистки РЗЭ рассмотрены методы синтеза и переработки оксалатных и оксидных соединений лантаноидов, а также их кристаллическая структура, термолиз и методы растворения.

– экспериментальные данные получены с использованием современных физико-химических методов анализа на сертифицированном оборудовании, апробированных методик анализа, регистрации и обработки данных: рентгенография, рентгенофазовый анализ, рентгеновский флуоресцентный анализ, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, термогравиметрии, дифференциальная сканирующая калориметрия, сканирующая электронная микроскопия; достоверность полученных результатов обеспечена

использованием методик эксперимента, соответствующих современному научному уровню, и подтверждена их согласованностью;

– использовано обоснованное сравнение авторских результатов и данных, полученных ранее по рассматриваемой тематике; установлено качественное и количественное совпадение авторских результатов с данными, представленными в независимых источниках.

– выводы диссертации обоснованы, не вызывают сомнения и согласуются с современными представлениями о методах попутного извлечения РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты и исследовании фазовых превращений полученных соединений РЗЭ.

Личный вклад соискателя состоит в активном участии на всех этапах выполнения диссертационной работы; непосредственном участии в постановке основных задач исследования; получении исходных данных; проведении всех экспериментов; обработке и интерпретации экспериментальных данных; разработке основных методов эксперимента, экспериментальных методов и алгоритмов; личном участии в апробации результатов исследования и подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой содержатся научно-обоснованные решения по разработке метода извлечения РЗЭ в виде сульфатных осадках-шламах, выделенных из экстракционной фосфорной кислоты, с получением чистых сульфатных, оксалатных, оксидных концентратов РЗЭ, и физико-химическом исследовании фазовых превращений полученных соединений РЗЭ. Представленные научные результаты и могут быть полезны при разработке методов попутного извлечения лантаноидов на существующих предприятиях по получению ЭФК и минеральных удобрений.

По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 02.00.01 – Неорганическая химия, в части формулы специальности: проведено исследование строения, реакционной способности сульфатов, фосфатов, оксалатов и оксидов РЗЭ (пункт № 1); Квалификационные признаки диссертации соответствуют областям исследования паспорта специальности 02.00.01 – Неорганическая химия: исследована реакционная способность сульфатных осадков экстракционная фосфорной кислоты, содержащих $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ и твердые растворы $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} - (\text{LnPO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} + \text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O})$, в процессе их гетерогенной конверсии в оксалатную форму. Установлено, что твердая фаза очищается от большого количества примесных соединений F, Na, Al, Si, P, S, Ti, Mn, Fe, Th, U без потерь РЗЭ в жидкой фазе (пункт № 4); установлена взаимосвязь между составом, строением и свойствами твердых растворов оксалатов и оксидов РЗЭ (пункт № 5); попутное извлечение РЗЭ из сульфатных осадков-шламов ЭФК, содержащих $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, позволяет предотвратить безвозвратную потерю La-Sm при внесении РЗЭ-содержащих удобрений в почву и защитить окружающую среду от загрязнения (пункт № 8).

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

На заседании «20» сентября 2018 года, протокол № 4, диссертационный совет принял решение присудить Зинину Дмитрию Сергеевичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия (химические науки).

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 8 докторов наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия (химические науки) рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 20 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 15, против присуждения учёной степени – не т, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

Соловьев

С. Н. Соловьев

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Шатамов

К. И. Шатамов

