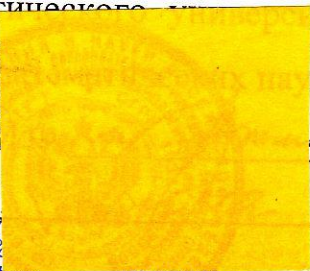


## УТВЕРЖДАЮ

Ректор ФГБОУ ВО «Ивановского  
государственного химико-  
технологического университета», доктор  
физико-математических наук, профессор  
Бутман   
« \_\_\_\_\_ 2018

## ОТЗЫВ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановского государственного химико-технологического университета» - **ведущей организации по защите диссертационной работы Зинина Дмитрия Сергеевича «Фазовые превращения при попутном извлечении РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - «Неорганическая химия».

**Актуальность.** Масштаб промышленного потребления редкоземельных элементов (РЗЭ) является сегодня одним из критериев уровня технологического развития современных стран. Россия в последние десятилетия потеряла мощности по производству и переработке РЗЭ, которые имелись в СССР, и оказалась зависимой от зарубежных экспортеров редкоземельной продукции, главным образом, Китая. В рамках задачи восстановления и расширения производства РЗЭ из различных видов сырья попутное их извлечение из промышленной экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) является одним из перспективных технологических направлений.

Представленная диссертационная работа посвящена исследованию и разработке метода извлечения РЗЭ в виде сульфатных осадков-шламов, выделенных из отходов ЭФК, с получением чистых сульфатных, оксалатных и оксидных концентратов РЗЭ. Предложенный метод позволяет обеспечить попутное извлечение РЗЭ и 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  $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$  на основе гетеровалентного замещения  $2\text{Ca}^{2+} = \text{Na}^+ + \text{Ln}^{3+}$  и увеличивает степень извлечения РЗЭ в твердую фазу.

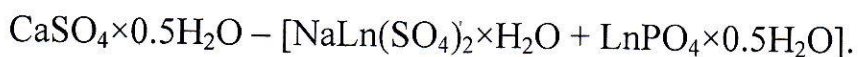
В качестве объекта исследования выступает промышленный осадок  $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ , содержащий 3.5-4.0 масс.% РЗЭ и 20-22 масс.%  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ , выделенный в процессе упаривания ЭФК на АО «Апатит» г. Череповец при переработке апатитового концентрата на фосфорные минеральные удобрения. Однако природа включения и сокристаллизации сульфатов, фосфатов, фторидов и оксидов РЗЭ в структуру сульфата кальция недостаточно изучена.

**Основными нерешенными задачами** попутного извлечения РЗМ из ЭФК являются, по мнению автора:

1. Определение характера влияния  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$  на процесс извлечения РЗЭ из ЭФК в процессе кристаллизации  $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ .
2. Разработка метода рентгеноспектрального флуоресцентного определения РЗЭ в сульфатных осадках-шламах, содержащих РЗЭ.
3. Исследование оксалатной конверсии сульфатного осадка-шлама, содержащего РЗЭ с целью очистки от примесных соединений F, Na, Al, Si, P, S, Ti, Mn, Fe, Th, U.
4. Исследование фазовых превращений в процессе термического разложения  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times n\text{H}_2\text{O}$  с целью выделения чистых соединений РЗЭ.
5. Получение оксалатных, оксидных и сульфатных концентратов РЗЭ.

#### **Научная новизна работы**

1. Впервые установлено, что наличие примесной фазы  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$  в ЭФК способствует включению РЗЭ в структуру  $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$  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



2. Установлено, что в процессе гетерогенной конверсии сульфатного осадка-шлама в оксалатную форму твердая фаза очищается от примесных соединений F, Na, Al, Si, P, S, Ti, Mn, Fe, Th, U. Содержание РЗЭ в твердой фазе оксалатного осадка (смесь  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ ) увеличивается на 36 % без потерь РЗЭ в жидкой фазе.

3. Впервые установлено, что в результате отжига оксалатного осадка при температуре выше 442 °С, содержащего РЗЭ, образуется кальцит  $\text{CaCO}_3$ , что препятствует формированию твердого раствора оксидов лантаноидов и способствует кристаллизации РЗЭ в виде индивидуальных фаз оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

4. Впервые предложены новые перспективные способы разделения оксидов РЗЭ и кальция с использованием водного раствора сахарозы и тяжелой жидкости дийодметана.

5. Установлено, что в результате сернокислотной обработки смеси карбоната кальция и оксидов РЗЭ в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит эффективное разделение сульфатов РЗЭ и кальция. При температуре 20 °С в жидкую фазу переходят хорошо растворимые сульфаты La, Ce, Pr, Nd, Sm, а твердая фаза представляет собой осадок малорастворимого гипса  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ .

6. Установлено, что в азотнокислотном растворе происходит эффективное разделение оксалатов кальция и РЗЭ при температуре 90-95 °С с образованием чистых кристаллов  $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 9.5\text{H}_2\text{O}$  (98-99 масс.%) с общим выходом 80-81 %.

### **Практическая значимость**

1. Исследованы и разработаны методы получения оксалатных, сульфатных и оксидных концентратов РЗЭ (содержание основной фазы 98-99 масс. %) из сульфатных осадков-шламов, выделенных из упаренной ЭФК. Предложенные в работе методы могут быть полезными при разработке технологии попутного извлечения лантаноидов на существующих

предприятиях производства ЭФК и минеральных удобрений без использования нового оборудования.

2. Впервые разработана неразрушающая методика экспрессного рентгенофлуоресцентного определения РЗЭ в осадках  $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ , отвечающая III категории точности согласно ОСТ 41-08-221-04. Использование линейного регрессионного анализа спектральных данных позволяет разделить наложения близких спектральных линий La, Ce, Pr, Nd, Sm. Данная методика может быть рекомендована для определения содержания РЗЭ в фосфогипсовых и фосфополугидратных отходах.

3. Установлено, что оксиды РЗЭ цериевой группы способствуют разложению карбоната кальция при температуре 736 °С по сравнению с более высокой температурой разложения чистого кальцита 883 °С, что имеет практическое значение в технологии термического разложения  $\text{CaCO}_3$ .

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

Работа изложена на 145 страницах машинописного текста, содержит введение, литературный обзор, описание объекта и методик исследования, описание и интерпретацию экспериментальных результатов, выводы, заключение и библиографический список. В работе приведены 31 таблица, 33 рисунка; список литературы содержит 199 наименований. Материалы исследований отражены в 19 публикациях, 8 из которых опубликованы в рецензируемых изданиях рекомендованных ВАК РФ, в том числе 5 публикаций включены в научные базы Scopus, Web of Science. Материалы работы докладывались на конференциях, включая международные.

**Достоверность** результатов работы и научная обоснованность выводов обеспечена согласованностью отдельных результатов с литературными данными и опубликованными рецензируемыми научными

статьями диссертанта.

**Автореферат** диссертационной работы достаточно полно отражает ее основное содержание, научную новизну, практическую значимость, выводы и другие ключевые моменты.

**Оформление работы:** представленная диссертация изложена научным языком, оформлена с достаточным количеством иллюстрационного материала и набором первичных данных. Выдержана логическая последовательность изложения: обоснование и описание методик, экспериментальные данные и обсуждение результатов исследований, а также выводы. Общие выводы по результатам работы обоснованы, соответствуют ее целям и положениям, выносимым на защиту.

**Во введение** работы (первая глава) сформулирована цель работы и намечены конкретные задачи исследования.

**Литературный обзор** представлен во второй главе диссертации, в котором приведены сведения об областях применения и технологии получения РЗЭ из минералов, разделении и аналитическом определении лантаноидов. Рассмотрены возможные источники и методы выделения РЗЭ в процессе получения экстракционной фосфорной кислоты: жидкая фаза ЭФК и твердые фазы: фосфогипс, фосфополугидрат сульфата кальция и сульфатные осадки-шламы. 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, термическое разложение и методы растворения.

**Экспериментальная часть** (третья глава) содержит описание использованных реактивов и технологических образцов, стандартных и разработанных методик исследования. В работе используется большое количество современных физико-химических методов исследования: масс-

спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, рентгенофазовый анализ, прецизионная рентгенография, рентгеноспектральный флуоресцентный анализ, дифференциальная термогравиметрия, дифференциальная сканирующая колориметрия с масс-спектральным анализом выделяющихся газов и паров, сканирующая электронная микроскопия, а также методы традиционного химического анализа (ионометрия, фотоколориметрия, гравиметрия). В экспериментальной части изложены:

1. Механизм образования сульфатных осадков, содержащих РЗЭ, и методы их очистки. Исследовано влияние гексафторосиликата натрия на извлечение РЗЭ из растворов ЭФК в процессе кристаллизации полугидрата сульфата кальция. Исследованы фазовые превращения в процессе термического разложения сульфатного осадка, содержащего РЗЭ. Предложен метод гетерогенной конверсии сульфатного осадка, содержащего РЗЭ, в оксалатную форму.

2. С использованием термической обработки проведено разделение оксалатов кальция и редкоземельных элементов. Исследованы фазовые превращения в процессе термического разложения смеси оксалатов кальция и РЗЭ. Проведено разделение оксидов РЗЭ и кальция с использованием растворов сахарозы, глицерина и тяжелых органических жидкостей. Получены сульфатные и оксидные концентраты РЗЭ из смеси карбоната кальция и оксидов лантаноидов.

3. Исследованы и получены чистые оксалатные и оксидные соединения редкоземельных элементов. С использованием азотнокислотной обработки проведено разделение оксалатов кальция и РЗЭ. Исследованы фазовые превращения в процессе термического разложения изоморфной смеси оксалатов РЗЭ.

**Обсуждение результатов** представлено в четвертой главе диссертации. Предложенный механизм образования сульфатного осадка-шлама ЭФК, содержащего РЗЭ и  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ , является важным этапом

концентрирования РЗЭ. Он может быть использован при разработке технологии попутного извлечения РЗЭ в условиях существующих производств ЭФК и минеральных удобрений практически без введения нового оборудования. В результате получаемая экстракционная фосфорная кислота становится более чистой, так как освобождается от многих примесей.

Термический способ удаления соединений F, Si, S требует значительных энергетических затрат и сложного химического вскрытия отождённых образцов, поэтому дальнейшую разработку методов очистки исходного сульфатного осадка-шлама проводили при относительно невысоких температурах 20-100 °С. Важно отметить, что в результате гетерогенной оксалатной конверсии сульфатного осадка-шлама при температуре 95 °С твердая фаза, содержащая РЗЭ, освобождается от примесных соединений F, Na, Al, Si, P, S, Ti, Mn, Fe, Th, U. Жидкая фаза, содержащая полезные компоненты  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  вместе с небольшим количеством примесей, может возвращаться в производство минеральных удобрений. Полученные результаты имеют принципиальное значение для дальнейшего концентрирования РЗЭ в виде оксалатов или оксидов.

Установлено, что в результате отжига оксалатов кальция и РЗЭ при температуре выше 442 °С оксалат кальция, содержащий оксалаты РЗЭ, переходит в карбонатную форму кальцита  $\text{CaCO}_3$ , который препятствует формированию твердого раствора оксидов лантаноидов и способствует кристаллизации РЗЭ в виде индивидуальных фаз оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Установлено, что оксиды РЗЭ цериевой группы  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  способны инициировать разложение  $\text{CaCO}_3$  при температуре 736 °С, т.е. на 150 градусов ниже температуры разложения чистого кальцита (883 °С). Это явление имеет важное научное и практическое значение в технологических процессах разложения  $\text{CaCO}_3$ .

Предложены достаточно оригинальные способы разделения продуктов

термического разложения оксалатного осадка (оксидов РЗЭ и кальция) с использованием тяжелой жидкости дийодметана  $\text{CH}_2\text{I}_2$  и водного раствора сахарозы  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ .

Наличие малорастворимой примеси  $\text{CaF}_2$  не позволяет полностью удалить кальций с помощью азотнокислотной обработки. Установлено, что сернокислотная обработка смеси  $\text{CaCO}_3$  и оксидов РЗЭ приводит к образованию чистого сульфатного концентрата РЗЭ в жидкой фазе и полному удалению примесей кальция в твердую фазу в виде  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ . Термическая переработка 450-500 °С осадка, содержащего оксалаты кальция и РЗЭ, и последующая сернокислотная обработка, является перспективным способом выделения и концентрирования РЗЭ в виде сульфатов.

Установлено, что в растворе азотной кислоты наблюдается отдельная кристаллизация оксалатов РЗЭ и кальция при температуре 95 °С и внесении затравки оксалатов РЗЭ. При этом получены кристаллы  $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 9.5\text{H}_2\text{O}$  (98-99 масс.%) с общим выходом 80-81 %. Чистый оксалатный концентрат  $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 9.5\text{H}_2\text{O}$ , не содержащий примесей кальция, разлагается с образованием твердого раствора оксидов РЗЭ при существенно более низкой температуре 374 °С. Установлено, что наличие фазы  $\text{CaCO}_3$  замедляет процесс формирования твердого раствора оксидов РЗЭ на основе структуры  $\text{CeO}_2$ . Выделенные оксалатные и оксидные концентраты можно непосредственно использовать с целью получения индивидуальных соединений La, Ce, Pr, Nd и Sm.

**Выводы** представлены в пятой главе диссертационной работе. Предлагаемые способы попутного извлечения РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты представлены в виде блок-схем.

Следует отметить некоторые **замечания и вопросы по диссертационной работе:**

1. Диссертантом установлено влияние гексафторосиликата натрия на процессы сокристаллизация соединений РЗЭ и сульфата кальция в полугидратном режиме получения ЭФК. Влияет ли внесение



гексафторосиликата натрия на соосаждение соединений РЗЭ в дигидратном режиме получения экстракционной фосфорной кислоты.

2. В работе предложен метод попутного извлечения РЗЭ их осадков-шламов ЭФК. В какой степени возможно использование разработанного метода оксалатной конверсии для выделения РЗЭ из промышленных отходов: фосфогипса и фосфополугидрата сульфата кальция?
3. На основе выполненных исследований диссертантом установлен абсорбционный характер включения соединений РЗЭ в структуру ПСК из растворов ЭФК. Возможна ли адсорбция фосфатов и фторидов РЗЭ на поверхности кристаллов полугидрата сульфата кальция?
4. В диссертации предложены методы отделения оксидов РЗЭ от оксида кальция с помощью растворов глицерина, сахарозы и диiodметана. На сколько экономически оправданы данные методы?
5. В Китае широко используется осаждение РЗЭ в виде оксалатов. Насколько оправдан предлагаемый метод оксалатной конверсии сульфатных осадков-шламов ЭФК?
6. Имеются неточности в написании химических реакций конверсии сульфатного осадка-шлама, содержащего РЗЭ, в оксалатную форму (стр. 9 автореферат)

Сделанные замечания, несмотря на их важность, позволяют дать положительную оценку представленной диссертационной работе. Структура и выполненный объем диссертационной работы, опубликованные научные статьи в основном отражают и подтверждают научные положения, рассматриваемые в данной диссертации. Автореферат в должной мере соответствует содержанию диссертации.

### **Заключение**

Диссертационная работа Зинина Д.С. является законченной научно-квалификационной работой, в которой установлена взаимосвязь между составом, строением и свойствами осадков-шламов редкоземельных элементов образующихся в производстве экстракционной фосфорной

кислоты, предложено решение задачи их концентрирования и попутного извлечения, которое имеет существенное значение для процессов переработки минерального сырья и отрасли производства минеральных удобрений. Рецензируемая диссертационная работа «Фазовые превращения при попутном извлечении РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты» соответствует паспорту специальности 02.00.01 – Неорганическая химия и области исследований (пункты № 4, 5) отвечает требованиям ВАК и критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 в ред. Постановления № 335 от 21.04.2016, а ее автор Зинин Дмитрий Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Отзыв рассмотрен и обсужден на совместном заседании кафедры технологии неорганических веществ и неорганической химии ИГХТУ 16 июня 2018 года (протокол № 16 от 16.06.2018), присутствовало 10 чел., в том числе, докторов наук - 5, кандидатов наук - 4.

Доктор технических наук,

профессор, зав. кафедры ТНВ ИГХТУ  А.П. Ильин

Доктор химических наук, профессор

кафедры неорганической химии ИГХТУ  В.В. Кузнецов

Адрес: 153000 г. Иваново, пр. Шереметевский, 7.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет».

Тел. (4932) 32-92-41, факс. (4932) 41-79-95.

e-mail: [rector@isuct.ru](mailto:rector@isuct.ru).

[http:// www.isuct.ru](http://www.isuct.ru).

Ученый секретарь  
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный  
химико-технологический университет»

 А.А. Хомякова