

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

кандидата химических наук, доцента кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова Барышниковой Оксаны Владимировны на диссертацию **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 работы. Развитие современных технологий в различных областях науки и техники требует создания новых полифункциональных материалов для массового производства катализаторов, сверхпроводников, керамики, лазеров, стекол и многого другого, которые зачастую содержат в своем составе соединения редкоземельных элементов. Однако, высокая степень рассеянности последних и общая невысокая их концентрация в земной коре в сочетании с общей ограниченностью таких месторождений требует поиска альтернативных источников редкоземельных элементов. Перспективными, в этом смысле, представляются отходы техногенного характера, которые часто содержат соединения редкоземельных элементов и из них можно извлекать полезные компоненты. Такой подход одновременно вносит положительный вклад в проблемы эффективного использования природных ресурсов и снижение отходов многотонажных химических производств.

Представленная диссертационная работа посвящена исследованию и разработке метода извлечения некоторых редкоземельных элементов (РЗЭ) в виде сульфатных осадков-шламов, выделенных из отходов экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), с получением чистых сульфатных, оксалатных и оксидных концентратов ряда РЗЭ.

Диссертационная работа Зинина Д.С. состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы (199 наименований). Работа изложена на 145 страницах машинописного текста, содержит 33 рисунка, 31 таблицу и 3 блок-схемы.

Во введении (глава 1) автор обосновывает актуальность темы, формулирует цели и конкретные задачи исследования.

В литературном обзоре (глава 2) автор работы приводит данные об известных, в

т.ч. применяемых технологиях производства, разделения и определения солей и оксидов редкоземельных элементов. Рассмотрены возможные источники соединений редкоземельных элементов. Приведены данные о кристаллической структуре, особенностях некоторых физико-химических свойств отдельных классов соединений редкоземельных соединений. В завершении литературного обзора автор приводит выводы, в которых обосновывает направление настоящего исследования. Литературный обзор содержит систематизированные и обобщенные данные по вопросам, исследуемым в работе, в объеме, достаточном для последующего сравнения их с экспериментально полученными результатами.

В экспериментальной части работы (глава 3) автор приводит описание использованных реактивов и технологических образцов, стандартные и самостоятельно разработанные методы исследования, примененные в работе. Подробно описывает этапы извлечения соединений ряда редкоземельных элементов из пульп, образованных при производстве экстракционной фосфорной кислоты на ЗАО «ФосАгро - Череповец» (в настоящий момент АО «Апатит» г. Череповец, Вологодская область). Для всех фаз, содержащих в своем составе редкоземельные элементы, автор приводит необходимый материал по строению и физико-химическим свойствам.

При обсуждении полученных результатов (глава 4) автор выделяет наиболее значимые результаты проведенного исследования и влияние полученных данных на перспективу их использования для внедрения в действующие производства, подробно обосновывая их с научной точки зрения.

Выводы (глава 5) содержат перечень наиболее значимых из полученных результатов научного исследования.

В результате проведенных исследований автор получил следующие важные результаты, которые и составляют **научную новизну работы**:

1. Впервые установлено, что при наличии примесной фазы гексафторсиликата натрия ($\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$) в упариваемой экстракционной фосфорной кислоте обеспечивается попутное извлечение лантана, церия, празеодима, неодима и самария (Ln) по гетеровалентной схеме замещения ($2\text{Ca}^{2+} = \text{Na}^+ + \text{Ln}^{3+}$) за счет включения в структуру полугидрата сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$) и кристаллизации осадка-шлама, содержащего твердый раствор $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} - [\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O} + \text{LnPO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}]$.

2. Установлено, что при гетерогенной конверсии сульфатного осадка-шлама в оксалатную форму твердая фаза очищается от примесных соединений фтора, натрия, алюминия, кремния, фосфора, серы, титана, марганца, железа, тория и урана, и

параллельно обогащается редкоземельными компонентами на 36 % (по массе РЗЭ).

3. Впервые установлено, что при отжиге оксалатного осадка (содержащего РЗЭ) при температурах выше 442 °С, происходит образование карбоната кальция (CaCO_3), что препятствует формированию твердого раствора оксидов лантаноидов и способствует кристаллизации РЗЭ в виде индивидуальных фаз оксидов (La_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} и Nd_2O_3).

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

5. Установлено, что в результате сернокислотной обработки смеси карбоната кальция и оксидов РЗЭ в присутствии H_2O_2 происходит эффективное разделение сульфатов РЗЭ и кальция. При температуре 20 °С в жидкую фазу переходят хорошо растворимые сульфаты лантана, церия, празеодима, неодима и самария, а твердая фаза представляет собой осадок малорастворимого гидрата сульфата кальция (гипс $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$).

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

Представленная работа имеет **практическое значение**.

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 передела используемого 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 CaCO_3 .

4. Установлено, что термическое разложение на воздухе изоморфной смеси оксалатов РЗЭ, в которой преобладает $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 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.

Достоверность результатов работы и научная обоснованность выводов обеспечена широким спектром примененных в работе современных методов исследования, согласованностью отдельных результатов с литературными данными и подтверждена опубликованными научными статьями диссертанта.

Материалы исследований отражены в 19 публикациях, 8 из которых опубликованы в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ, в том числе 5 публикаций, включенных в научные базы Scopus, Web of Science. Материалы работы докладывались на конференциях, включая международные.

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

Оформление работы: представленная диссертация изложена научным, понятным языком, оформлена с привлечением достаточного количества иллюстрационного материала и набора первичных данных. Выдержана логическая последовательность изложения: обоснование и описание применяемых методик, экспериментальные данные и обсуждение результатов исследований, а также выводы. Общие выводы, сделанные в работе, обоснованы, соответствуют полученным результатам и их обсуждению, поставленным целям и положениям, выносимым на защиту.

По представленной работе можно сделать следующие замечания:

1. Результаты рентгенофазового анализа представлены автором только в табличном виде, для большей наглядности и информативности желательно было бы дополнить их графическими изображениями.

При описании кристаллических структур различных классов соединений графические изображения проекций структур автором так же не приведены.

2. Не достаточно полно исследовано фазообразование при термической обработке сульфатного осадка, содержащего РЗЭ. Сложная многофазная система не позволяет однозначно определить точный фазовый состав. Существование твердых растворов требует дополнительных исследований на базе большого числа

образцов с разным химическим составом.

3. В работе использована затравка, представляющая собой твердый раствор оксалатов редкоземельных элементов цериевой группы, но не исследована возможность использования отдельных оксалатов лантана, церия, празеодима, неодима и самария для извлечения индивидуальных соединений редкоземельных элементов.

4. В работе получены положительные результаты по отделению соединений редкоземельных элементов от кальция и стронция, но не рассматривается дальнейшее разделение на индивидуальные соединения, содержащие только один редкоземельный катион.

5. Интересно было бы расширить диапазон исследуемых объектов, вовлеченных в исследование за счет образцов с других предприятий по производству удобрений.

6. Некоторые приведенные рисунки имеют плохо читаемый формат, следовало бы привести их в цветном изображении (например: рис. 4 стр. 56; рис.9 стр. 70; рис.14 стр.83; рис. 19-20 стр. 96).

В ряде случаев выбранная автором схема размещения на странице рисунков и подписей к ним не предполагает однозначного соотнесения одного с другим (например: рис. 7 стр. 60-61; рис.26-31 стр.107).

7. В некоторых случаях автор не ссылается на литературные источники при неоднократном использовании данных из них (например: формула на стр. 61; примечание на стр. 62; таблица 21 стр.86, данные по растворимости оксалатов стр.102).

8. В ряде случаев автором не указываются погрешности полученных численных значений, что приводит к чрезмерной «точности» полученных результатов (например: таблица 10 стр. 62; таблица 12 стр.65; таблица 17 стр.77; таблица 23 стр. 89).

9. Автор неоднократно в своей работе ссылается на возможность применения предложенных методов и методик в действующих производствах, однако не приводит данных по экономической целесообразности внесения подобных изменений в действующие технологии производства.

Однако указанные замечания не могут повлиять на общую положительную характеристику диссертационной работы Зинина Д.С., выполненную на высоком уровне, представляющую собой законченное научное исследование, и не снижают ее ценности.

Диссертационная работа Зинина Д.С. является законченной научной работой и соответствует паспорту специальности научных работников 02.00.01 - Неорганическая химия, в части формулы специальности:

- Проведено исследование строения, реакционной способности и фазовых превращений сульфатов, фосфатов, оксалатов и оксидов РЗЭ.
- В работе использованы современные физические и физико-химические методы анализа: прецизионная рентгенография, рентгенофазовый анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, термогравиметрии, дифференциальная сканирующая колориметрия, сканирующая электронная микроскопия с целью исследования химических и фазовых превращений соединений редкоземельных элементов.

Квалификационные признаки диссертации Зинина Д.С. соответствуют областям исследования паспорта специальности 02.00.01 – Неорганическая химия:

- Исследована реакционная способность сульфатных осадков экстракционной фосфорной кислоты, содержащих гексафторсиликат натрия ($\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$) 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 фтора, натрия, алюминия, кремния, фосфора, серы и других без потерь содержания редкоземельных элементов в жидкой фазе (пункт № 4).
- Попутное извлечение редкоземельных элементов из сульфатных осадков-шламов экстракционной фосфорной кислоты, содержащих гексафторсиликат натрия ($\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$), позволяет предотвратить безвозвратную потерю лантана, церия, празеодима, неодима и самария при внесении удобрений, содержащих редкоземельные элементы в почву и защитить окружающую среду от загрязнения (пункт № 8).

Оценивая работу в целом, можно заключить, что в диссертационной работе Зинина Д.С. получены ценные в научном и прикладном отношении результаты по неорганической химии, на основании которых сделаны обоснованные выводы. Таким образом, диссертационная работа Зинина Дмитрия Сергеевича «Фазовые превращения при попутном извлечении РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты»

на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена научная задача извлечения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты, соответствует критериям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Результаты работы, актуальность, научная новизна, достоверность и практическая значимость представленной диссертационной работы, а также квалификация соискателя, не оставляют сомнений о необходимости присуждения Зинину Дмитрию Сергеевичу искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - «Неорганическая химия».

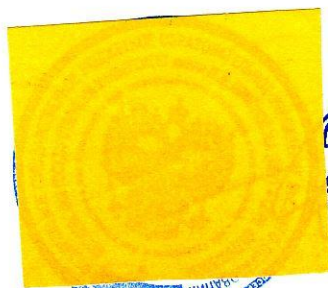
Официальный оппонент,
доцент кафедры химической технологии и
новых материалов,
химического факультета
Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова,
кандидат химических наук

Барышникова О.В.

«18» июля 2018 года

Барышникова Оксана Владимировна
кандидат химических наук (02.00.04 - физическая химия)
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3
e-mail: BarOV@tech.chem.msu.ru,
телефон: (495) 939- 21-38, (915) 150-12-86

И.о. декана химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова,
чл.-корр. РАН, профессор



С.Н. Калмыков