

## Отзыв

официального оппонента на диссертацию и автореферат  
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.** Россия занимает второе место в мире после Китая по запасам редкоземельных элементов (РЗЭ), обладающих уникальными свойствами, что определяет их использование в сфере высоких наукоемких технологий. Российские редкоземельные запасы входят в состав комплексных месторождений, при переработке руд которых, РЗЭ не извлекаются. Поэтому особенно важным является создание условий для развития технологий попутного извлечения РЗЭ.

Рецензируемая работа посвящена исследованию и разработке метода извлечения РЗЭ из сульфатных осадков-шламов, выделенных из растворов экстракционных фосфорных кислот (ЭФК), с получением сульфатных, оксалатных и/или оксидных концентратов РЗЭ.

Объектом исследования диссертанта являются промышленные осадки  $\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$ , выделенные в процессе упаривания ЭФК на заводе ЗАО «ФосАгро-Череповец» при переработке апатитового концентрата на фосфорные минеральные удобрения и содержащие 3,5-4,0 масс.% РЗЭ и 20-22 масс.%  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ .

В работе логично сформулирована цель, заключающаяся в разработке попутного метода извлечения РЗЭ в виде оксалатных, оксидных и сульфатных концентратов из продуктов переработки апатитового концентрата.

Оценивая **научную новизну** полученных результатов, можно отметить следующее.

Автор впервые установил влияние примесной фазы  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$  в растворах ЭФК на процесс включения РЗЭ в структуру  $\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$  и предложил механизм образования сульфатного РЗЭ-содержащего осадка по схеме гетеровалентного замещения  $2\text{Ca}^{2+} = \text{Na}^+ + \text{Ln}^{3+}$ . Попутное извлечение лантаноидов (La, Ce, Pr, Nd и Sm) при упаривании ЭФК обеспечивается кристаллизацией осадка-шлама, содержащего твердый раствор  $\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O} - [\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O} + \text{LnPO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}]$ .

Исследование процесса гетерогенной конверсии сульфатного осадка в оксалатную форму с ее последующим разложением позволили автору определить характер гетерофазных превращений, заключающийся в отсутствии многочисленных примесных соединений (F, Na, Al, Si, P, S, Ti, Mn, Fe, Th, U)

при росте содержания РЗЭ в твердой фазе оксалатов. Диссертантом установлена особенность образующегося при температуре выше 442°C кальцита  $\text{CaCO}_3$ , заключающаяся в препятствовании формированию твердого раствора оксидов РЗЭ и способствовании кристаллизации лантаноидов в виде индивидуальных фаз оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , которые, в свою очередь, инициируют низкотемпературное разложение  $\text{CaCO}_3$ .

**Практическая значимость** работы определяется разработкой методов получения оксалатных, сульфатных и оксидных концентратов РЗЭ с содержанием основной фазы не менее 98-99 масс. % из сульфатных шламовых осадков, выделенных из упаренной ЭФК на существующих предприятиях производства минеральных удобрений, и методики рентгенофлуоресцентного определения РЗЭ в фосфогипсовых и фосфополугидратных отходах с использованием линейного регрессионного анализа спектральных данных.

Диссертационная работа представлена на 145 страницах и содержит введение, литературный обзор, описание объекта и методик исследования, экспериментальную часть и интерпретацию экспериментальных результатов, выводы, заключение и библиографический список, включающий 199 наименований.

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

Во введении работы сформулирована цель и определены конкретные задачи исследования, а также положения, выносимые на защиту диссертационной работы. Литературный обзор посвящен сведениям о технологиях получения РЗЭ из минералов, их разделении и аналитическом определении. В обзоре рассмотрены возможные методы выделения РЗЭ из продуктов переработки апатитового концентрата: фосфорнокислых растворов ЭФК и твердых фаз фосфогипса, фосфополугидрата сульфата кальция и шламовых сульфатных осадков. С целью определения альтернативных методов извлечения РЗЭ автором рассмотрены способы синтеза и переработки оксалатных и оксидных соединений лантаноидов, а также их кристаллическая структура, термическое разложение и методы растворения.

В экспериментальной части изложен механизм образования сульфатных осадков, содержащих РЗЭ, исследованы влияние гексафторосиликата натрия на извлечение РЗЭ из растворов ЭФК в процессе кристаллизации полугидрата сульфата кальция, фазовые превращения в процессах термического разложения сульфатных РЗЭ-содержащих осадков, их гетерогенной конверсии в оксалатную форму и термического разложения изоморфной смеси оксалатов РЗЭ.

С использованием растворов сахарозы, глицерина и тяжелых органических жидкостей проведено разделение оксидов РЗЭ и кальция, с использованием азотнокислотной обработки проведено разделение оксалатов кальция и РЗЭ, получены оксалатные и оксидные соединения лантаноидов.

Результаты научно-исследовательской работы обсуждены в четвертой главе диссертации, предлагаемые способы попутного извлечения РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты представлены в виде блок-схем.

Степень достоверности и обоснованности полученных в работе данных и базирующихся на их основе выводов определяется использованием комплекса современных методов анализа: масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, рентгенофазового и элементного рентгеноспектрального флуоресцентного анализов, прецизионной рентгенографии, дифференциальной термогравиметрии, дифференциальной сканирующей электронной микроскопии и колориметрии с масс-спектральным анализом выделяющихся газов и паров, а также методов традиционного химического анализа (ионометрии, фотоколориметрии, гравиметрии).

Следует отметить, что выполненная работа является логически и последовательно построенным исследованием, содержит большой экспериментальный материал, полученные данные хорошо изложены и грамотно обобщены. Содержание автореферата соответствует основным положениям и выводам диссертации.

**Вместе с тем, по содержанию работы сделаны следующие замечания:**

1. В текстах диссертации и автореферата автором не приводится полная количественная характеристика химического состава исследуемых образцов, например, в табл.7,9 и 17 (стр.47, 53 и 77 диссертации), табл.1 (стр.7 автореферата) суммарная массовая доля, выраженная в %, не равна 100.

2. Из текста диссертации не понятно, каким образом автор устанавливал величины насыщения фосфорнокислых растворов целым рядом соединений (табл.12, стр. 65 диссертации) и осуществлял их контроль.

3. На стр. 67 диссертации (2 абзац) диссертантом указывается факт снятия пересыщения по церию из жидкой фазы при внесении затравки  $\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$  в фосфорнокислый раствор, из чего вытекает закономерный вопрос о достоверности полученных значений насыщения растворов по РЗЭ и высокой вероятности наличия именно пересыщенных растворов.

Учитывая зависимость растворимости соединений лантаноидов от концентрации фосфорной кислоты и температуры, автору следовало бы исследовать процесс кристаллизации соединений РЗЭ, в том числе, и в присутствии гексафторосиликата натрия, при разных температурах и концентрациях ЭФК, имеющих различные значения в дигидратном, полугидратном и ангидритном режимах.

К вопросу о растворимости, рекомендуется придерживаться единообразия в единицах выражения концентрации насыщенных растворов, которая в табл. 12 на стр. 65 диссертации приведена в %, а по тексту диссертации и на рис.12, 13 - в моль/кг.

4. Некорректно выражение "с целью создания высокого уровня содержания  $\text{Ce}^{3+}$  в жидкой фазе ... выбрано соотношение Т:Ж...", так как концентрация церия не зависимо от количества жидкой фазы будет постоянной при выбранных условиях эксперимента (2 абзац на стр. 65 диссертации).

5. На стр.87 диссертации автором указывается существование двух фаз в обожженном образце оксалата кальция:  $\text{CaO}$  и твердого раствора оксидов РЗЭ, кристаллизующихся в кубической сингонии. Какова причина отсутствия более вероятного твердого раствора на основе  $\text{CaO}$ , который также кристаллизуется в кубической сингонии?

6. При осаждении оксалатов РЗЭ из фосфорнокислых производственных растворов (стр.75 диссертации) велика вероятность захвата таких анионов, как фтора, фосфат-ионов, и если автор предлагает для удаления фтора кипячение растворов, то какие дополнительные аналитические мероприятия планируются для удаления фосфат-ионов?

Учитывая процесс соосаждения оксалатов РЗЭ с анионами и катионами технологических фосфорнокислых растворов, содержание которых на несколько порядков превышает лантаноиды, автором не указывается количество стадий кристаллизации фазы  $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , позволяющих достичь значения 98-99 масс. %.

7. При практической реализации исследованных процессов извлечения РЗЭ из коллективных сульфатных и оксалатных концентратов вероятны серьезные проблемы с проведением операций фильтрации мелкокристаллических осадков и суспензий.

Несмотря на сделанные замечания, рецензируемая диссертационная работа Зинина Д.С. является законченной научной работой и соответствует паспорту специальности научных работников 02.00.01 - Неорганическая химия в части формулы специальности:

- исследование строения, реакционной способности и фазовых превращений сульфатов, фосфатов, оксалатов и оксидов РЗЭ;  
- синтез и установление физико-химических свойства полученных соединений редкоземельных элементов.

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

- реакционной способности сульфатных осадков экстракционной фосфорной кислоты, содержащих  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$  и твердые растворы  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  –

( $\text{LnPO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} + \text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ ), в процессе их гетерогенной конверсии в оксалатную форму (пункт № 4 паспорта специальности);

- взаимосвязи между составом, строением и свойствами твердых растворов оксалатов и оксидов редкоземельных элементов (пункт № 5 паспорта специальности);

- попутному извлечению РЗЭ из содержащих  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$  сульфатных осадков-шламов ЭФК, являющимся твердым отходом при производстве фосфорных удобрений (пункт № 8).

Рецензируемая диссертационная работа представляется достаточно завершенным научным исследованием, посвященным выявлению особенностей фазовых превращений сульфатных, оксалатных и оксидных РЗЭ-содержащих объектов, по объему, актуальности, практической значимости и научной новизне соответствует требованиям Постановления правительства РФ от 24.09.2013 № 842 «О порядке присуждения учёных степеней» и паспорту специальности, а ее автор Зинин Дмитрий Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Заведующая кафедрой физической химии  
Санкт-Петербургского горного университета,  
доктор технических наук,  
доцент

27.07.2018

Cheremisina\_OV@  
8(812)328-84-92

Федеральное государственное образовательное учреждение  
высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»  
199106, Санкт-Петербург, Д. 2



*О.В. Черемисина*  
Начальник  
Управления делопроизводства  
*Колесов В.В. 27.07.2018*