

О Т З Ы В

**официального оппонента, кандидата технических наук,
Кириллова Евгения Владимировича на диссертацию Кашурина Руслана Романовича
на тему: «Влияние природы неорганического аниона-лиганда на поведение иттрия и
лантаноидов при переработке техногенного сырья», представленную на соискание
ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая
химия»**

1. Общая характеристика работы

Диссертационная работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-петербургский горный университет». Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 130 источников, содержит 154 страницы машинописного текста, 49 рисунков, 32 таблицы. Имеются ссылки на работы как отечественных, так и зарубежных ученых. Диссертация написана грамотным научным языком, хорошо оформлена. В целом представленная работа характеризуется последовательностью изложения и внутренним единством, содержит достаточный материал для понимания не только существа, но и деталей исследования. Полученные результаты отвечают поставленным целям и задачам.

2. Актуальность темы диссертации

Работа диссертанта служит решению важной научно-технической проблемы – поиск технологий для создания промышленного производства РЗЭ в Российской Федерации. Для обеспечения потребностей рынка по РЗЭ и их соединениям необходима разработка технологий и организация производства с применением современных прогрессивных методов извлечения и концентрирования из сырья.

Актуальность работы связана с тем, что ещё как в Советском Союзе, так и в современной России неоднократно, принимались попытки организации попутного производства РЗЭ из таких продуктов, содержащих РЗЭ, как фосфогипс и красный шлам. Несмотря на то, что был проведён большой объём исследовательских и опытных испытаний, технологии не получили широкого промышленного освоения в связи с высокой себестоимостью получаемых концентратов. Большинство известных технических решений переработки данного типа отходов с целью извлечения из них ценных компонентов заключаются в кислотной обработке с получением из раствора выщелачивания суммарного концентрата РЗЭ. Предлагаемые способы не приводят к существенному сокращению количества отвалов. С другой стороны, известна способность редкоземельных элементов образовывать достаточно устойчивые растворимые карбонатных комплексы. Эта особенность была положена в основу разработки технического решения, направленного на создание и моделирование способа карбонатно-щелочного выщелачивания РЗЭ из техногенного сырья.

Таким образом, разработка технических решений, направленных на переработку руд и промышленных отходов, содержащих РЗЭ, оптимизацию и цифровизацию гидрOMETаллургических технологий является актуальной задачей.

3. Научная новизна диссертации

По мнению оппонента, среди основных результатов работы, характеризующихся научной новизной, можно выделить:

- определены кинетические показатели процесса растворения карбонатов РЗМ в карбонатно-щелочных;

- определены термодинамические условия комплексообразования РЗМ в щелочных карбонатных средах; установлено, что ограничением растворимости может быть образование гидроксосоединений РЗМ, для которых образование карбонатных комплексов протекает самопроизвольно только при температуре более 90 °С;

- получен способ описания растворения малорастворимых соединений редкоземельных металлов с применением новой модели описания коэффициентов активности комплексов лантаноидов.

4. Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций

Многосторонность исследования потребовала использовать различные исследовательские методы: математические пакеты, состав сырья, реагентов и продуктов установлен инструментальными методами анализа. Автор не только ориентируется в методических особенностях использованных методов, но и корректно интерпретирует результаты исследований.

Теоретические предположения, положенные в основу экспериментальных исследований, подтверждаются полученными опытными данными. Достоверность результатов, полученных при проведении лабораторных экспериментов, доказана их воспроизводимостью, повторяющейся тенденцией экспериментальных зависимостей. Результаты исследований, являются оригинальными в силу крайне небольшого объёма информации в научной литературе о прогнозировании поведения РЗЭ в карбонатно-щелочных средах.

5. Научные результаты, их ценность

Получены кинетические и термодинамические параметры процесса растворения карбонатов РЗМ с образованием карбонатных комплексов. Разработана методика описания неидеальности растворов с расчетом коэффициентов активности при высокой ионной силе растворов. Предложенная научная концепция использована в программном продукте. Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 9 печатных работах, в том числе в 2 статьях - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), в 3 статьях - в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования (Scopus, WoS); получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

6. Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации

Ценность работы заключается в получении следующих теоретических и экспериментальных данных:

- установлено, что кинетические показатели процесса не являются основным фактором, влияющим на растворение карбонатов РЗМ в карбонатно-щелочных средах;

- выявлено, что вероятной причиной затруднений растворения является образование промежуточных гидроксосоединений РЗМ;

- показано, что при росте концентрации карбонат-иона растворимость карбонатов редкоземельных металлов увеличивается нелинейно, что связано с изменением механизма извлечения;

- полученные термодинамические и кинетические данные использованы в создании программы ЭВМ для вычисления растворимости малорастворимых соединений редкоземельных металлов, а именно карбонатов, гидроксидов и фосфатов.

7. Вопросы по диссертационной работе

При анализе диссертационной работы Р.Р. Кашурина возникли следующие вопросы:

1. В монографии Л.Н. Комиссаровой, посвященной химии карбонатов РЗЭ, приводятся интервалы наиболее устойчивых форм карбонатных комплексов РЗЭ. Практически для всех РЗЭ, при концентрации соли карбоната щелочного металла или аммония более $0,5 \text{ моль/дм}^3$, наиболее устойчивыми формами являются три и тетракарбонатные комплексные соединения РЗЭ. В основу предложенной модели положено представление о наиболее устойчивом бикарбонатном комплексном соединении РЗЭ. Как автор полагает могут измениться параметры модели при изменении таких исходных данных.

2. При анализе исследования времени достижения равновесия (кинетики) процесса автор делает вывод, что «процесс сложный». При изучении интенсивности перемешивания, некоторое увеличение степени извлечения (для некоторых РЗЭ менее 5%) автор относит к признакам внешнедиффузионных затруднений. При этом воздействие на систему перемешивания при 1000 об/мин можно отнести и к процессу диспергирования, что может приводить и к устранению внутридиффузионных ограничений. Если это внешнедиффузионные затруднения, то что может мешать, при высокой концентрации растворителя, его подводу к поверхности и отводу продуктов реакции от поверхности?

3. Автор, в предпосылках для расчёта модели, вводит пять комплексных соединения РЗЭ. Два из них – гидроксокомплексы. В главе 3.1, автор указывает, что конкурирующей реакцией растворения карбонатов РЗЭ является их переход в гидроксиды и диссоциация гидроксидов с образованием гидроксокомплексов. Далее, при расчетах, берется только уравнение, учитывающее карбонат ион. Как автор полагает, насколько могут измениться параметры модели, если при расчёте коэффициентов активности карбонатного комплексного соединения РЗЭ учитывать влияние конкурирующих ионов? Такой подход предложен, в частности, А. Гуггенгеймом.

8. Замечания по содержанию диссертационной работы

При анализе диссертационной работы Р.Р. Кашурина сформировались следующие замечания:

1. Глава 1 не в полной мере отражает специфику диссертационной работы и в основном посвящена общим вопросам рынка и технологии РЗЭ. Автору стоило бы больше внимания уделить информации направленной на освещение вопросов координационной химии соединений РЗЭ с неорганическими лигандами и методам изучения комплексообразования РЗЭ в растворах.

2. В работе хотелось бы видеть рентгенограммы синтезированных для исследований труднорастворимых соединений РЗЭ.

3. Для исследований были синтезированы карбонаты, гидроксиды и фосфаты РЗЭ. В качестве комплексообразователей, говорится о карбонатах щелочных металлов и аммония, но выводы всей работы построены на системе карбонат РЗЭ-карбонат калия, что несколько искажает достижение общих задач работы.

4. Результатам, полученным в работе, не помешало бы подтверждение с использованием инструментальных методов изучения комплексообразования в водных растворах.

5. В работе имеются некорректные выражения: «...в средах с кислотностью 6-8...», «Реакция комплексообразования бикарбонатного комплекса...».

Следует отметить, что указанные замечания не снижают уровень и ценность диссертационной работы.

9. Заключение по диссертации

С учетом актуальности выбранного направления, научной обоснованности, оригинальности и новизны предложенных решений, а так же их значения для создания технологии комплексной переработки отходов с извлечением редкоземельных элементов можно сделать вывод, что диссертация «Влияние природы неорганического анион-лиганда на поведение иттрия и лантаноидов при переработке техногенного сырья», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия полностью отвечает требованиям раздела 2 «Положения о присуждении ученых степеней» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», утвержденного приказом ректора Горного университета от 20.05.2021 № 953 адм, а ее автор **Кашурин Руслан Романович** заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент,

Доцент кафедры редких металлов и наноматериалов

Физико-технологического института

Федерального государственного автономного

образовательного учреждения высшего образования

«Уральский федеральный университет имени

первого Президента России Б.Н. Ельцина»,

кандидат технических наук

Подпись Кириллова Е.В. заверяю.

М.П.

Сведения об официальном оппоненте:

Доцент кафедры редких металлов и наноматериалов ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» Кириллов Евгений Владимирович

Почтовый адрес: 620002, Уральский федеральный округ, Свердловская область, город Екатеринбург, улица Мира, дом 19

Официальный сайт в сети Интернет:

<https://urfu.ru/ru/about/personal-pages/personal/person/e.v.kirillov/>

эл. почта: e.v.kirillov@urfu.ru

телефон: +7(902)875-64-81

Кириллов Евгений Владимирович



Документовед УДКОВ
КАШУРИНА А.А.