

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА ГУ.4
ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА (ДОКТОРА) НАУК**

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 26.09.2023 № 6

О присуждении Кашурину Руслану Романовичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Влияние природы неорганического аниона-лиганда на поведение иттрия и лантаноидов при переработке техногенного сырья» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 25.07.2023, протокол заседания № 5, диссертационным советом ГУ.4 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» Минобрнауки России, 199106, Санкт-Петербург, линия 21-я В.О., дом 2, приказ ректора Горного университета о создании диссертационного совета от 06.02.2023 № 152 адм (с изм. от 31.03.2023 №485 адм, от 30.06.2023 №1006 адм, от 13.07.2023 №1090 адм).

Соискатель, Кашурин Руслан Романович, 2 марта 1995 года рождения, в 2019 году с отличием окончил федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» Минобрнауки России по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология.

С 2019 г. по настоящее время является аспирантом очной формы обучения кафедры общей и физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» Минобрнауки России.

Диссертация выполнена на кафедре общей и физической химии в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор **Литвинова Татьяна Евгеньевна**, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», кафедра общей и физической химии, профессор кафедры.

Официальные оппоненты:

Тойкка Александр Матвеевич, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», кафедра химической термодинамики и кинетики, заведующий кафедрой;

Кириллов Евгений Владимирович, кандидат технических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», кафедра редких металлов и наноматериалов, доцент;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – **акционерное общество «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина»**, г. Санкт-Петербург, в своем положительном отзыве, подписанном Смирновым Игорем Валентиновичем, доктором химических наук, старшим научным сотрудником, ученым секретарем-начальником отдела ученого секретаря и Тюпиной Маргаритой Юрьевной, начальником лаборатории комплексных технологий по выделению изотопов и продуктов деления и утвержденном Рябковым Дмитрием Владимировичем, кандидатом технических наук, заместителем генерального директора по науке, указала, что полученные в ходе эксперимента, а также с помощью математического моделирования значения термодинамических констант равновесия процесса растворения, энергии Гиббса реакции растворения, теплового эффекта реакции могут быть использованы для термодинамических расчетов при изучении равновесия в карбонатно-щелочных системах и включены в соответствующие термодинамические пакеты и базы данных. Метод расчета коэффициентов активности карбонатных комплексов РЗМ может быть использован для расчетов коэффициентов активности и устойчивости комплексов для других карбонатных комплексов РЗМ.

Соискатель имеет 9 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 9 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 5 работ, 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 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Общий объем – 5,02 печатных листов, в том числе 3,75 печатных листов - соискателя.

Публикации 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:

1. **Кашурин, Р.Р.** Растворение карбонатов и гидроксидов редкоземельных металлов в карбонатных средах / **Р.Р. Кашурин**, Т.Е. Литвинова, И.Т. Жадовский, М.Е. Титова // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. – 2020. -№3 – С. 98-101 (ВАК, №556 ред. 24.03.2020).

Соискателем разработана методология исследования, установлено влияние концентрации карбонатно-щелочного раствора на растворимость карбонатов и гидроксидов некоторых лантаноидов, относящихся к лёгкой и тяжёлой группам редкоземельных элементов.

2. **Кашурин, Р.Р.** Влияние рН среды на процесс растворимости карбонатов и гидроксидов редкоземельных металлов / **Р.Р. Кашурин**, Я.А. Свахина, С.А. Герасев, Т.Е. Литвинова, И.Т. Жадовский // Вестник технологического университета. – 2021. – Т.24. - № 2. – С. 14-18 (ВАК №649 ред. 01.03.2021 г.).

Соискателем проведено изучение влияния кислотности карбонатного раствора на растворимость карбонатов иттрия и некоторых лантаноидов.

Публикации в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus:

3. Litvinova, T.E. Complex Formation of Rare-Earth Elements in Carbonate–Alkaline Media / T.E. Litvinova, **R.R. Kashurin**, D.S. Lutskiy // Materials. – 2023. – Volume 16. – Issue 8. – P. 3140.

Литвинова, Т.Е. Комплексообразование редкоземельных элементов в карбонатно-щелочных средах / Т.Е. Литвинова, **Р.Р. Кашурин**, Д.С. Луцкий // Материалы. – 2023. – Том 16. – Выпуск 8. – С. 3140

Соискателем проведено теоретическое исследование извлечения редкоземельных металлов из карбонатно-щелочных систем. Представлено математическое моделирование процесса и методика расчета термодинамических показателей системы.

4. Litvinova, T.E. The Kinetic Aspects of the Dissolution of Slightly Soluble Lanthanoid Carbonates / T.E. Litvinova, **R.R. Kashurin**, I.T. Zhadovskiy, S.A. Gerasev // Metals. – 2021. – Volume 11. – Issue 11. – P. 1-14.

Литвинова, Т.Е. Кинетические аспекты растворения малорастворимых карбонатов лантаноидов / Т.Е. Литвинова, **Р.Р. Кашурин**, И.Т. Жадовский, С.А. Герасев // *Металлы*. – 2021. – Том 11. – Выпуск 11. – С. 1-14.

Соискателем проведено исследование кинетики процесса карбонатно-щелочного извлечения редкоземельных металлов, определены кинетические параметры процесса и его лимитирующая стадия.

5. **Kashurin, R.R.** Prospective recovery of rare earth elements from waste / **R.R. Kashurin**, S.A. Gerasev, T.E. Litvinova, I.T. Zhadovskiy // *Journal of Physics Conference Series*. – 2020. – Volume 1679. – Issue 5. – P. 1-6.

Кашурин, Р.Р. Перспективное извлечение редкоземельных элементов из отходов / **Р.Р. Кашурин**, С.А. Герасев, Т.Е. Литвинова, И.Т. Жадовский // *Журнал физики Серия конференции*. – 2020. – Том 1679. – Выпуск 5. – С. 1-6.

Соискателем систематизированы и проанализированы возможности и перспективы применения карбонатно-щелочного способа для извлечения редкоземельных металлов из техногенного сырья.

Публикации в прочих изданиях:

6. **Kashurin, R.R.** Kinetics of carbonation of light lanthanides / IV International Scientific Conference: AGRITECH-IV-2020: Agribusiness, Environmental Engineering and Biotechnologies, Krasnoyarsk, 2021. pp. 052063.

Кашурин, Р.Р. Кинетика карбонизации легких лантаноидов / IV Международная научно-практическая конференция AGRITECH-IV-2020: Агробизнес, экологический инжиниринг и биотехнологии, Красноярск, 2021. С. 052063.

Соискателем разработана методика эксперимента, получены и проанализированы кинетические кривые растворения карбонатов лёгких лантаноидов в карбонатных средах.

7. **Кашурин, Р.Р.** Термодинамика процесса формирования карбонатных комплексов лантаноидов / Материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета // Изд-во Томского политехнического университета. – 2021. – Т.1. – С. 68-69.

Соискателем выполнен поиск, систематизация и статистический анализ сведений об термодинамических показателях образования карбонатных комплексов лантаноидов и иттрия.

8. **Кашурин, Р.Р.** Кинетика образования карбонатных комплексов редкоземельных металлов / Материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся

химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера // Изд-во Томского политехнического университета. – 2022. – Т.1. – С. 85-86.

Соискателем выполнены экспериментальные исследования кинетики образования карбонатных комплексов лантаноидов при растворении малорастворимых солей редкоземельных элементов в карбонатных средах.

9. Свахина, Я.А. Исследование влияния рН на процесс карбонизации осадков редкоземельных металлов / Я.А. Свахина, С.А. Герасёв, **Р.Р. Кашурин**, М.Е. Титова, И.Т. Жадовский // Сборник тезисов IX Межвузовской конференции-конкурса научных работ студентов имени члена-корреспондента АН СССР Александра Александровича Яковкина. – 2020. – С. 51-53.

Соискателем разработана методика экспериментального исследования, получены препараты малорастворимых соединений лантаноидов: фосфатов, карбонатов, гидроксидов, установлены условия их растворимости в карбонатных средах.

Патенты:

1. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021665464. Программа термодинамического состава фаз гетерогенных карбонатно-щелочных систем лантаноидов: № 2021664702: заявл. 22.09.2021: опубл. 27.09.2021 / **Кашурин Р.Р.**, Литвинова Т.Е., Николаев М.Ю., заявитель СПГУ – 2 с.

Соискателем выполнена разработка алгоритма расчёта термодинамического состава фаз гетерогенных карбонатно-щелочных систем лантаноидов; теоретически и экспериментально выявлены необходимые справочные данные для расчёта, сформировано ядро расчётной программы.

Апробация работы проведена на следующих конференциях:

1. XVIII Всероссийская конференция-конкурс студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования», г. Санкт-Петербург, Россия, апрель 2020 г. Тема доклада: «Влияние карбонат-иона на растворение карбонатов церия (III), европия (III), иттербия (III) и гольмия (III)».

2. XXVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», г. Москва, Россия, ноябрь 2020 г. Тема доклада: «Влияние карбонат-иона на растворение карбонатов церия (III), европия (III) и иттербия (III)».

3. Международная конференция «Химия и химическая технология в XXI веке», май 2021 г., г. Томск, Россия. Тема доклада: «Термодинамика процесса формирования карбонатных комплексов лантаноидов».

4. Международная конференция «Химия и химическая технология в XXI веке», 16-19 мая 2022 г., г. Томск, Россия. Тема доклада: «Кинетика образования карбонатных комплексов редкоземельных металлов».

В диссертации Кашурина Руслана Романовича отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от: советника генерального директора ФИЦ КНЦ РАН д.т.н. **В.А. Маслобоева**; заместителя руководителя НИЦ - начальника аналитической лаборатории АО «ГК «Русредмет», к.т.н. **С.В. Жукова**; генерального директора ООО «ИГ «Инфомайн», д.т.н. **И.М. Петрова**; доцента кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе ФБГОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», к.х.н. **М.А. Афонина**; начальника центральной заводской лаборатории АО «Рязанский завод металлокерамических приборов», к.т.н. **О.А. Лысенко**; доцента кафедры коллоидной химии ФБГОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», д.х.н. **Н.Г. Суходолова**.

В отзывах дана положительная оценка диссертационного исследования, отмечена актуальность выбранной темы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертационного исследования, однако отмечены ряд замечаний:

1. Из текста автореферата непонятно, почему для энергий Гиббса образования комплексов РЗМ (рис. 4 и рис. 11) имеется отчетливый максимум именно у европия, что противоречит эффекту лантаноидного сжатия. (д.т.н. **В.А. Маслобоев**)

2. Текст автореферата грешит неточностями в формулировках, например, пункт 6 выводов (стр. 16) гласит «Доказана перспективность исследования нераскрытых ранее областей химии лантаноидов с привлечением новых технологий, математического и электронно-вычислительного аппарата». Что бы это значило? (д.т.н. **В.А. Маслобоев**)

3. Автореферат трудно читать, т.к. основная часть рисунков располагается на вкладках, а не следует по тексту по порядку. (д.т.н. **В.А. Маслобоев**)

4. Из текста автореферата не ясно, для какого сырья подходит карбонатно-щелочной метод извлечения редкоземельных металлов, также следует указать, в какие технологические переделы может быть внедрен данный метод. (к.т.н. **С.В. Жуков**)

5. Известно, что дисперсность порошков сильно влияет на кинетику процесса. В работе не указано, каким образом учитывалась дисперсность

порошков карбонатов РЗМ при изучении кинетики растворения, и, если учитывалось, следует это отразить и пояснить. (к.т.н. С.В. Жуков)

6. В работе представлены результаты исследования процесса самоосаждения при выдержке растворов в течение длительного времени. Какие химические реакции могут способствовать снижению концентрации иона РЗМ в растворе и выпадению осадка? (к.т.н. С.В. Жуков)

7. В работе лишь изредка указаны погрешности рассчитанных величин и параметров. Требуется подробнее оценить адекватность предлагаемой математической модели и указать ошибку относительно полученных экспериментальных данных. (к.т.н. С.В. Жуков)

8. Полученные экспериментальные зависимости и выводы, относящиеся к разделам физической химии, не могут быть отделены от реального технологического процесса. В тексте автореферата не указано, к какому сырью может быть применена карбонатно-щелочная технология извлечения РЗМ. (д.т.н. И.М. Петров)

9. Проводились ли эксперименты с извлечением РЗМ из реальных образцов методом карбонатно-щелочного выщелачивания? (д.т.н. И.М. Петров)

10. Полагаю, что в тексте диссертации есть обзор рынка редкоземельных металлов. Однако, в тексте автореферата не указано, какие потребители научного-технического продукта, создаваемого в рамках диссертационной работы, существуют сегодня. (д.т.н. И.М. Петров)

11. В качестве замечания хочется отметить не совсем удачную структуру автореферата. Вынесенные графики в конец автореферата затрудняют его восприятие. (д.х.н. Н.Г. Суходолов)

12. Насколько сильно в рассмотренном карбонатно-щелочном процессе отличалось поведение редкоземельных металлов легкой группы от среднетяжелой группы? (к.х.н. М.А. Афонин)

13. Каким образом определялась равновесная точка при выполнении эксперимента с построением изотерм растворимости? (к.х.н. М.А. Афонин)

14. В некоторых случаях в тексте автореферата не в полной мере представлены условия проведения эксперимента, что, по-видимому, связано с ограниченным объемом автореферата. (к.х.н. М.А. Афонин)

15. Основным способом переработки красных шламов является сернокислотное выщелачивание. Будут ли сульфаты РЗЭ растворяться в карбонатно-щелочных растворах? Из каких растворов проводилось осаждение карбонатов, и влияет ли это на степень извлечения РЗЭ? (к.т.н. О.А. Лысенко)

16. Проводилось ли изучение осадков, полученных в эксперименте с осаждением РЗЭ в течение времени? Так как при условии неполного осаждения

бикарбонатных комплексов присутствие гидроксокомплексов дает очень плохо фильтрующиеся осадки, что крайне нежелательно в технологии производства.
(к.т.н. О.А. Лысенко)

17. В каком диапазоне работает предложенная автором методика расчета коэффициентов активности комплексов РЗМ? (к.т.н. О.А. Лысенко)

18. Каково избыточное количество карбонатов щелочных металлов, используемых при осаждении? Как будет проводиться утилизация этих раствором после карбонизации РЗЭ? (к.т.н. О.А. Лысенко)

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов в соответствующей отрасли науки и наличием у них публикаций в сфере исследования, а также широкой известностью ведущей организации своими достижениями и способностью оценить научную и практическую значимость диссертационной работы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана оригинальная научная **концепция**, составляющая основу программного продукта, позволяющего на основании совокупности теоретических и экспериментальных исследований выполнить расчёт условий извлечения РЗМ при карбонатно-щелочном способе переработки техногенного или природного сырья;

предложена методика описания коэффициентов активности комплексных ионов лантаноидов с неорганическими лигандами в концентрированных растворах, основанная на полуэмпирическом уравнении Розенберга-Или, ядро которого составляет описание электростатического взаимодействия Дебая и Хюккеля;

доказана перспективность использования карбонатно-щелочного способа извлечения редкоземельных металлов из карбонатного или фосфатного сырья природного или техногенного происхождения в виде растворимых карбонатных комплексов;

установлено, что недостаточная степень извлечения лантаноидов в раствор обусловлена термодинамическими ограничениями – образованием промежуточных гидроксо соединений переменного состава и может быть преодолена при изменении температурных условий реакции.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано что кинетические показатели процесса не являются основным фактором, влияющим на растворение карбонатов РЗМ в карбонатно-щелочных средах, а вероятной причиной затруднений растворения является образование промежуточных гидроксо соединений РЗМ;

применительно к проблематике диссертации эффективно **использован** комплекс физико-химических методов исследования, включающий спектральные и электрохимические методы анализа состава сложных водно-солевых систем, численные методы обработки экспериментальных и теоретических данных;

изложены результаты исследования кинетических и термодинамических характеристик растворения карбонатов лантаноидов в карбонатно-щелочных системах описаны тенденции изменения степени извлечения при изменении термодинамических параметров: температуры, состава системы;

раскрыты проблемы извлечения редкоземельных металлов из карбонатно-щелочных растворов, связанные с образованием гидроксосоединений;

изучены условия растворения карбонатов РЗМ в карбонатно-щелочных средах; описано положительное влияние температуры на степень извлечения по причине эндотермического характера растворения малорастворимых соединений РЗМ с образованием карбонатных комплексов;

проведена модернизация подхода к оценке коэффициентов активности комплексных ионов редкоземельных элементов в концентрированных карбонатно-щелочных растворах;

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

разработана универсальная научно обоснованная модель описания сложных многокомпонентных карбонатно-щелочных систем с лантаноидами, основанная на полуэмпирической модели расчета коэффициентов активности в концентрированных растворах;

определены перспективы практического использования теории на практике для создания и дальнейшего совершенствования карбонатно-щелочного способа извлечения редкоземельных металлов;

создана программа ЭВМ для вычисления растворимости малорастворимых соединений редкоземельных металлов, которая позволяет прогнозировать поведение редкоземельных металлов в карбонатно-щелочных системах.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты экспериментальных работ получены с использованием поверенного оборудования Научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов», центра коллективного пользования Санкт-Петербургского горного университета;

теория построена на известных, проверяемых данных, фактах, согласуется с опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации и по смежным отраслям;

идея базируется на обобщении передового опыта в описании сложных многокомпонентных концентрированных растворов, анализе методик описания неидеальности растворов;

использованы современные методы сбора и обработки исходной информации, представительные совокупности данных с обоснованием подбора объекта наблюдений и измерений;

установлено, что результаты экспериментальных исследований констант равновесия и устойчивости карбонатных комплексов лантаноидов не противоречат результатам, полученными другими учеными по тематике, близкой к исследованию.

Личный вклад соискателя состоит в: в выборе и обосновании направлений исследования, организации, проведении и обобщении результатов экспериментов, подготовке материалов к публикации и их апробация, разработке программы и методик исследовательских испытаний в лабораторном и укрупненно-лабораторном масштабе. Все разработки выполнены под непосредственным руководством и при участии соискателя.

В ходе защиты диссертации критических замечаний высказано не было.

Соискатель Кашурин Руслан Романович ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и согласился с замечаниями.

На заседании 26 сентября 2023 года диссертационный совет принял решение присудить **Кашурину Р.Р.** ученую степень кандидата технических наук за решение важной научной задачи – разработку теоретических основ карбонатно-щелочного извлечения редкоземельных металлов, имеющей значение для развития редкоземельной отрасли Российской Федерации.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 9 докторов наук (по научной специальности рассматриваемой диссертации), участвовавших в заседании, из 18 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 16, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета



Карапетян
Кирилл Гарегинович

Герасимов
Андрей Михайлович

26.09.2023 г.