

О Т З Ы В

официального оппонента, доктора химических наук, старшего научного сотрудника *Смирнова Игоря Валентиновича* на диссертацию *Лукьянцевой Елены Сергеевны* на тему: *«Кинетические закономерности и технологические принципы экстракционного извлечения тяжёлых редкоземельных элементов из фосфорнокислых растворов при переработке апатитовых руд»*, представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности *2.6.7. Технология неорганических веществ*.

1. Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа Е.С. Лукьянцевой посвящена разработке технологии извлечения тяжелых редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) — крупнотоннажного полупродукта переработки апатитового концентрата на минеральные удобрения. Редкоземельные элементы, особенно тяжелой группы, относятся к категории критически важного сырья для высокотехнологичных отраслей промышленности. Апатит-нефелиновые руды Хибинского месторождения являются потенциальным источником тяжелой группы РЗЭ, однако их концентрация в технологических растворах переработки невелика (0,07–0,10 %), а наличие конкурирующих катионов железа и алюминия существенно осложняет селективное извлечение. Попытки промышленного освоения попутного извлечения РЗЭ из апатитового сырья, предпринимавшиеся ранее, не получили широкого распространения ввиду недостаточной эффективности разработанных схем. В этой связи работа, направленная на создание кинетически обоснованной технологии извлечения и разделения тяжелых РЗЭ, является актуальной и имеет существенное значение для обеспечения сырьевой безопасности Российской Федерации.

2. Научная новизна диссертации

В диссертационной работе получен ряд новых научных результатов, расширяющих представления о кинетике экстракционных процессов в фосфорнокислых средах:

1) Показано, что замена традиционного керосина на изоалкановые разбавители (Isane Biolife 58, Elixore 205) позволяет существенно повысить эффективность извлечения тяжелых РЗЭ экстрагентом Д2ЭГФК и улучшить селективность разделения близких по свойствам РЗЭ. Методом ИК-Фурье спектроскопии автором показано, что наблюдаемые изменения связаны с усилением димеризации экстрагента в менее полярной среде изоалканов и, как следствие, с формированием более прочных координационных связей $P=O \cdots Ln^{3+}$.

2) Важным результатом является систематическое кинетическое исследование жидкостной и твердофазной экстракции индивидуальных тяжелых РЗЭ: лютеция, тулия, эрбия, иттрия и диспрозия. Автором определены энергии активации процессов и идентифицированы лимитирующие стадии массопереноса.

ОТЗЫВ

ВХ. № 9-614 от 17.09.16
АУ УС

3) В работе детально изучено поведение алюминия — одного из основных примесных компонентов ЭФК. Автором установлено принципиальное отличие кинетики экстракции РЗЭ от алюминия, для которого характерна смена лимитирующей стадии с химической на смешанную при повышении температуры. Это различие создает основу для кинетического разделения РЗЭ и алюминия за счет короткого времени контакта фаз.

4) Разработан способ очистки экстракта РЗЭ от примесей алюминия с использованием растворов щавелевой кислоты. Показано, что при оптимальных условиях удается извлечь 99,1 % Al^{3+} , практически не затрагивая целевые РЗЭ (потери менее 0,8 %).

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

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Исследования выполнены с применением современных аналитических методов: РФА, ICP-AES, ICP-MS, ИК-Фурье спектроскопия. Для обработки кинетических данных использован широкий набор моделей (диффузия однородных частиц, Вебера-Морриса, Еловича, модели псевдопервого и псевдовторого порядка), выбор наиболее адекватной модели осуществлялся на основе статистических критериев. Эксперименты проводились на модельных растворах, воспроизводящих реальный состав промышленной ЭФК, с соблюдением стандартных методик. Воспроизводимость результатов подтверждена многократными повторениями, а их сопоставимость с имеющимися литературными данными для аналогичных систем свидетельствует о корректности полученных выводов. Научные положения и выводы логически вытекают из экспериментальных данных и не содержат внутренних противоречий.

4. Научные результаты, их ценность

Основные научные результаты, полученные автором, заключаются в следующем:

- количественно охарактеризовано влияние природы углеводородного разбавителя на экстракционные характеристики системы Д2ЭГФК – фосфорная кислота – тяжелые РЗЭ, установлена корреляция между степенью димеризации экстрагента и эффективностью извлечения, что имеет значение для направленного подбора компонентов органической фазы;
- установлены кинетические закономерности жидкостной и твердофазной экстракции тяжелых РЗЭ, включая идентификацию лимитирующих стадий и расчет энергий активации: для твердофазной экстракции показано, что повышение температуры приводит к смене лимитирующей стадии с внутренней диффузии на диффузию через слой продукта;
- получены новые данные о кинетике экстракции алюминия, демонстрирующие смену лимитирующей стадии с химической на смешанную при повышении температуры.

Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 8 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, и в 2 статьях в изданиях, входящих в

международные базы данных и системы цитирования (Scopus, Web of Science); получен 1 патент. Автореферат диссертации в полной мере отражает её основное содержание.

5. Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации

Теоретическая значимость работы определяется вкладом в развитие представлений о кинетике массопереноса в экстракционных системах на основе фосфорорганических экстрагентов в высококонцентрированных фосфорнокислых средах. Полученные данные о лимитирующих стадиях и энергиях активации, а также установленные корреляции между составом органической фазы и эффективностью извлечения создают базу для прогнозирования поведения РЗЭ в экстракционных системах и управления селективностью процессов.

Практическая значимость результатов подтверждается разработкой конкретных технологических решений. Автором определены оптимальные параметры жидкостной экстракции тяжелых РЗЭ из ЭФК, обоснован принцип ступенчатой реэкстракции растворами серной кислоты различной концентрации, предложены изоалкановые разбавители, повышающие производственную безопасность и эффективность экстракции, разработан способ селективной очистки экстракта от алюминия. На основе полученных данных разработана принципиальная технологическая схема выделения тяжелых РЗЭ из ЭФК, интегрируемая в существующее производство фосфорной кислоты. Выполнена технико-экономическая оценка разработанной технологической схемы и получен акт о намерении внедрения результатов в ООО «ИНТЕРКЕМ».

6. Рекомендации по использованию результатов работы

Результаты диссертационного исследования могут быть использованы на предприятиях по переработке апатитового концентрата при проектировании и модернизации схем попутного извлечения РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты, а также в научно-исследовательских организациях для дальнейшего развития работ в области экстракционной химии РЗЭ из фосфорнокислых сред, включая распространение полученных закономерностей на среднюю подгруппу лантаноидов.

7. Замечания и вопросы по работе

По тексту диссертации имеются следующие замечания и вопросы:

1. В литературном обзоре очень кратко рассмотрены работы по экстракции РЗЭ из фосфорнокислых сред растворами Д2ЭГФК, что затрудняет оценку новизны и оригинальности работы. Про разделение тяжелых РЗЭ на стадии реэкстракции растворами серной кислоты в литературном ничего нет. Хотелось бы уточнить, какие именно новые подходы к извлечению и разделению РЗЭ предложены в диссертации.

2. Для подтверждения возможности практического использования экстракционной системы необходимы данные о свойствах: предельная емкость по целевым элементам, фазовая устойчивость (отсутствие образования третьей фазы) во всем возможном диапазоне

концентраций экстрагента, целевых элементов и примесных компонентов, температуры, времени выдержки насыщенной органической фазы.

3. Раздел 3.2 «Твердофазная экстракция» диссертации очень слабо связан с остальными разделами работы. Содержание РЗЭ в ЭФК позволяет использовать и сорбционные и экстракционные методы переработки. Было бы логичным, сравнить эти альтернативы, и обосновать вывод о преимуществе экстракционной технологии.

4. В разделе 3.1 «Жидкостная экстракция» исследовано влияние разбавителя на эффективность и селективность экстракции РЗЭ. Сделан обоснованный вывод (стр. 98), что замена ароматизированного керосина на изоалкановый Isane Biolife 58, повышает и эффективность и селективность экстракции РЗЭ. Почему для дальнейших исследований и практического использования был выбран ароматизированный керосин?

5. В разработанной технологической схеме предлагается использовать три экстракционные смеси с различной концентрацией Д2ЭГФК, что потребует три отдельные системы (насосы, трубопроводы, емкости и т.д.) обращения с органическими фазами – это может существенно усложнить и удорожить производство РЗЭ.

6. Для осуществления операций экстракции - промывки экстракта - реэкстракции предлагаются центробежные экстракторы. Планируется перерабатывать 800 тыс. т. ЭФК в год, т.е. более 1,2 куб.м. в минуту. А производится ли ЦЭ такой большой производительности?

7. Описание технологии в главе 5 и принципиальная технологическая схема (Приложение А) различаются. В главе 5 (стр. 111 – 113) перечислены 4 стадии извлечения РЗЭ. А в схеме (рис. А.1) показаны только два блока ЦЭ, предназначенные для экстракции и промывки экстрактов лютетия и тулия.

8. Оценка капитальных затрат (табл. 5.11) проведена с учетом использования четырех многоступенчатых центробежных экстракторов по 10 – 12 ступеней. Но из описания технологии (стр. 111 – 116) следует, что требуются 4 блока минимум по 21 ступени (8-10 на экстракцию, 5-7 на промывку экстракта и 8-12 на реэкстракцию).

Представленные вопросы и замечания носят дискуссионный характер и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы Е.С. Лукьянцевой.

8. Заключение по диссертации

Диссертация «Кинетические закономерности и технологические принципы экстракционного извлечения тяжёлых редкоземельных элементов из фосфорнокислых растворов при переработке апатитовых руд», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ, 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 **Лукьянцева Елена Сергеевна**

заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности
2.6.7. Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент

Ученый секретарь – начальник отдела ученого секретаря

Доктор химических наук, старший научный сотрудник

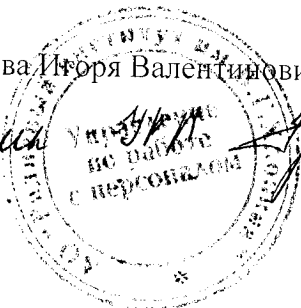


Смирнов Игорь Валентинович

15.09.2026

Подпись Смирнова Игоря Валентиновича заверяю

Начальник



Н. И. Буринбе

Сведения об официальном оппоненте:

Акционерное общество «Радиовый институт имени В. Г. Хлопина»

Почтовый адрес: 194021, г. Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28

Официальный сайт в сети Интернет: <https://khlopin.ru>

эл. почта: igor_smirnov@khlopin.ru

телефон: +7 (812) 346-90-29