

О Т З Ы В

официального оппонента, кандидата технических наук, доцента Кириллова Евгения Владимировича 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. Общая характеристика работы

Диссертационная работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-петербургский горный университет». Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 145 источников, содержит 151 страницу машинописного текста, 46 рисунков, 28 таблиц. 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.

Актуальность работы связана с тем, что ещё как в Советском Союзе, так и в современной России неоднократно, принимались попытки организации попутного производства РЗЭ при переработке апатита на минеральные удобрения. Несмотря на то, что был проведён большой объём исследовательских и опытных испытаний, разработанные технологии не получили широкого промышленного освоения в связи с высокой себестоимостью получаемых концентратов.

Научная новизна изысканий автора в решении этих проблем связана с выявлением новых данных по кинетике межфазного распределения РЗЭ при реализации их избирательного извлечения из растворов фосфорной кислоты методом жидкостной и твердофазной экстракции.

Полученные закономерности были положены в основу разработки технического решения, направленного на создание кинетически селективного способа извлечения тяжелой группы РЗЭ из растворов фосфорной кислоты.

Таким образом, разработка технических решений, направленных на попутное извлечение РЗЭ при переработке руд и концентратов, является актуальной задачей.

ОТЗЫВ

3. Научная новизна диссертации

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

- установление эффекта увеличения как коэффициентов распределения, так и коэффициентов разделения для группы тяжёлых РЗЭ при использовании в экстракционной смеси дистиллированных парафиновых растворителей по сравнению с керосином;
- получение в одинаковых условиях качественных и количественных данных по времени достижения равновесия тяжёлых РЗЭ при использовании разбавленного экстрагента (жидкостная экстракция) и концентрированного экстрагента (твёрдофазная экстракция);
- систематизация и описание межфазного распределения алюминия в системе «фосфорная кислота – экстракционная смесь – раствор резэкстракции» для случая катионообменного экстрагента Ди2ЭГФК.

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

Многосторонность исследования потребовала использования разнообразных исследовательских методов: различные виды спектроскопии, диффузионные модели, установки для определения термодинамических параметров межфазного распределения вещества. Автор не только ориентируется в методических особенностях использованных методов, но и корректно интерпретирует результаты исследований.

Теоретические предположения, положенные в основу экспериментальных исследований, подтверждаются установленными опытными данными. Достоверность результатов, полученных при проведении лабораторных экспериментов, доказана их воспроизводимостью и повторяющейся тенденцией экспериментальных зависимостей. Результаты исследований являются оригинальными в силу крайне небольшого объёма информации в научной литературе о кинетических закономерностях жидкостной и твёрдофазной экстракции РЗЭ в фосфорнокислых средах.

5. Научные результаты, их ценность

Полученные научные результаты позволили установить кинетические параметры экстракции тяжёлых РЗЭ из фосфорнокислых сред. На основе эффекта лантаноидного сжатия выявлена корреляция между ионным радиусом РЗЭ и энергией активации резэкстракции, создающая теоретическую основу для управления селективностью процесса. На основании полученных теоретических данных, определены оптимальные технологические параметры проведения процесса коллективного выделения тяжёлой группы РЗЭ из раствора фосфорной кислоты, обоснован принцип ступенчатой резэкстракции для последовательного выделения индивидуальных элементов.

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, в 2 статьях - в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования (Scopus, Web of Science). Получен 1 патент на изобретение.

6. Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации

Ценность работы заключается в получении следующих теоретических и экспериментальных данных:

1. На основе анализа температурных зависимостей скоростей процессов определены энергетические барьеры (энергии активации) для жидкостной и твердофазной экстракции РЗЭ из фосфорнокислых растворов на катионообменном фосфорорганическом экстрагенте. Установлено, что лимитирующей стадией массопереноса является диффузионное сопротивление в пограничных слоях фаз, что позволяет формализовать кинетику процесса в рамках классических законов диффузии и теории активированного комплекса применительно к высококонцентрированным фосфорнокислым средам.

2. Выявлена термодинамическая связь между природой разбавителя и изменением химического потенциала извлекаемого лантаноида в органической фазе. Показано, что варьирование состава разбавителя изменяет сольватационную способность экстрагента, что напрямую коррелирует с коэффициентами распределения РЗЭ. Это дополняет существующие представления о влиянии диэлектрической проницаемости и полярности растворителя на константы гетерогенных реакций.

3. Установлена количественная корреляция между кристаллохимическим параметром (ионным радиусом РЗЭ, подчиняющимся эффекту лантаноидного сжатия) и энергией активации стадии реэкстракции. Данный факт доказывает определяющую роль электронной плотности и энергии гидратации ионов в процессе переноса через границу раздела фаз, что создает теоретическую основу для прогнозирования и управления коэффициентами разделения в ряду тяжелых лантаноидов.

4. Обоснован принцип каскадной (ступенчатой) реэкстракции, базирующейся на различии в энергии Гиббса образования комплексных соединений РЗЭ в водной фазе. Разработаны критерии выбора экологически безопасных разбавителей, обеспечивающих не только кинетическую эффективность, но и термодинамическую устойчивость системы к расслаиванию. Полученные данные верифицированы в рамках испытаний (подтверждено актом о намерении внедрения в ООО «ИНТЕРКЕМ»), что демонстрирует применимость выведенных закономерностей при создании технологий попутного выделения РЗЭ при переработке апатита на минеральные удобрения.

7. Вопросы по диссертационной работе

При анализе диссертационной работы Е.С. Лукьянцевой возникли следующие вопросы:

1. В работе установлена корреляция между ионным радиусом РЗЭ (эффект лантаноидного сжатия) и энергией активации процесса реэкстракции (стр. 89, рис. 3.16). При этом энергия активации для более тяжелых элементов (с меньшим радиусом) выше, что означает больший кинетический барьер для разрушения комплекса. Однако из термодинамики известно, что тяжелые РЗЭ образуют с Д2ЭГФК более прочные комплексы (большая константа устойчивости). Можно ли утверждать, что наблюдаемая вами корреляция (где E_a растет с уменьшением радиуса) является прямым следствием термодинамической устойчивости этих комплексов, или же это совершенно независимые характеристики, и как в таком случае соотносятся энергия активации (кинетика) и энергия Гиббса комплексообразования (термодинамика) в вашей системе?

2. В работе (стр. 94-95) вы достаточно аргументированно объясняете смену лимитирующей стадии в твердофазной экстракции при 333 К: из-за ускорения химической

реакции происходит «закупорка пор» вязким комплексом РЗЭ-Д2ЭГФК, и лимитировать начинает диффузия через слой продукта. С точки зрения второго закона термодинамики, любая спонтанная химическая реакция при повышении температуры должна ускоряться. Однако диффузия в вязкой среде - это активируемый процесс. Не противоречит ли ваш вывод о росте кажущейся энергии активации при 333 К принципу Ле Шателье? И как, на ваш взгляд, можно было бы технологически обойти этот «температурный порог» - например, изменить порометрическую структуру матрицы (увеличить размер пор или сделать её более гидрофобной) или вести процесс в другом температурном режиме, чтобы минимизировать этот эффект?

3. В главе 4 вы показываете, что Al^{3+} хуже экстрагируется, чем РЗЭ, ссылаясь на высокую энергию гидратации Al^{3+} (4665 кДж/моль) и стерические затруднения. Однако, согласно принципу жестких и мягких кислот и оснований, Al^{3+} (жесткая кислота) должен очень хорошо связываться с жестким основанием - фосфорильным кислородом $P=O$ в Д2ЭГФК. Как вы можете термодинамически объяснить такой парадокс: почему, несмотря на высокую «жесткость» и заряд, Al^{3+} уступает место ионам РЗЭ в конкуренции за экстрагент? Может ли здесь играть решающую роль не столько склонность к координации с фосфорильным кислородом экстрагента, сколько кинетическая инертность обмена воды в первой координационной сфере Al^{3+} (которая и определяет высокий активационный барьер в 52 кДж/моль)?

4. Вы установили, что замена керосина на Isane Biolife 58 значительно повышает эффективность экстракции (степень извлечения и коэффициент разделения). С точки зрения химической термодинамики, роль разбавителя сводится к изменению коэффициентов активности (и, следовательно, химического потенциала) экстрагента и образующегося комплекса в органической фазе. Можете ли вы качественно интерпретировать наблюдаемый вами рост селективности (особенно для пары Yb/Er) не как «усиление димеризации» (что вы зафиксировали ИК-спектроскопией), а как результат изменения энергии сольватации и энтропийного фактора при переходе от поляризуемой среды керосина со значимым содержанием ароматической фракции к менее поляризуемой среде изоалканов?

5. Вы определяли лимитирующую стадию жидкостной экстракции как внешнюю диффузию (энергии активации 7,8-23,1 кДж/моль). Это означает, что в ваших лабораторных экспериментах (350-450 об/мин) процесс уже снят с кинетического контроля. Однако при масштабировании в промышленные смесители-отстойники интенсивность перемешивания значительно ниже, и профиль концентраций в аппарате отличается от идеального. Как, по вашему мнению, перенос лабораторных кинетических параметров (констант скорости) на промышленный аппарат, работающий не при постоянной, а при переменной площади межфазной поверхности, может повлиять на расчет времени контакта, и не приведет ли это к тому, что в промышленности лимитирующей стадией окажется уже не внешняя, а внутренняя диффузия или химическая реакция?

8. Замечания по содержанию диссертационной работы

1. В тексте работы используется большое количество графических зависимостей. При этом подписи под рисунками не всегда содержат подробные условия экспериментов. Не проясняет ситуацию, и глава 2, где графически обозначены только относительные концентрации тяжёлых РЗЭ. Например, затруднительно определить исходную концентрацию элементов в растворе фосфорной кислоты перед экспериментами по

