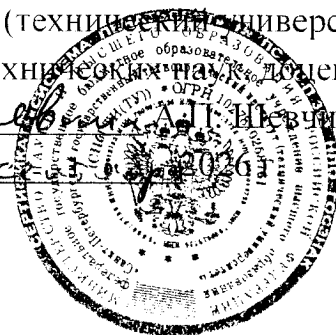


УТВЕРЖДАЮ

И. о. ректора федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Санкт-Петербургский
государственный технологический
институт (технический университет)»,
доктор технических наук, профессор

Шевченко А.П. Вязчик
« 11 » с



ОТЗЫВ

ведущей организации – федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет)» 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

Актуальность темы диссертации

Хибинские апатитовые руды являются в нашей стране основным сырьевым источником производства фосфорных удобрений, фосфорной кислоты и различных соединений фосфора. Хотя суммарное содержание редкоземельных металлов (РЗМ) в Хибинских апатитах не превышает 1 масс. %, масштабы переработки апатитовых концентратов на минеральные удобрения позволяют рассматривать их как весьма перспективный сырьевой источник этих дефицитных металлов. В процессе переработки апатитовых концентратов по сернокислотной технологии большая часть содержащихся в них РЗМ остается в твердом остатке – фосфогипсе, 20–40 % переходит в раствор фосфорной кислоты, который идет на получении удобрений. При этом в растворы переходят преимущественно наиболее востребованные РЗМ иттриевой подгруппы. Это делает весьма заманчивой организацию попутного извлечения РЗМ из растворов фосфорной кислоты,

ОТЗЫВ

ВХ. № 9-607 от 16.09.26
АУ УС

получаемой в ходе сернокислотного разложения апатитовых концентратов. В то же это время в реальных фосфорнокислых растворах весьма высока концентрация макрокомпонента – фосфорной кислоты. Кроме того, они содержат разнообразные примесные компоненты, в том числе, конкурирующие с РЗМ в процессах их извлечения: железо(III) и алюминий, в концентрациях, превосходящих концентрацию целевых компонентов. Это вызывает существенные затруднения при разработке технологии избирательного извлечения из них РЗМ. В связи с этим действующая на большинстве заводов сернокислотная технология переработки апатитовых концентратов не предусматривает попутного извлечения лантаноидов, и последние подвергаются техногенному рассеянию.

Для извлечения, разделения и очистки соединений РЗМ широкое распространение получили процессы жидкостной экстракции. Среди различных экстрагентов, используемых в технологии РЗМ, особый интерес представляет ди(2-этилгексил) фосфорная кислота (Д2ЭГФК). Однако экстракция РЗМ, особенно тяжелой подгруппы, Д2ЭГФК из фосфорнокислых растворов изучена далеко не достаточно, что препятствует разработке эффективной технологии их извлечения.

В связи с этим тема диссертационной работы Лукьянцевой Е.С., посвященной исследованию равновесия и кинетики экстракции тяжелых РЗМ и алюминия растворами Д2ЭГФК в различных разбавителях, а также Д2ЭГФК, введенным в поры гранулированного сополимера стирола и дивинилбензола, и разработке на основании полученных данных принципиальной технологической схемы их извлечения, разделения и очистки, является весьма актуальной.

Научная новизна работы

Предмет научной новизны диссертационной работы составляют, прежде всего:

- полученные автором новые данные о влиянии природы разбавителя на полноту экстракционного извлечения эрбия Д2ЭГФК из раствора с высокой концентрацией фосфорной кислоты (4.5 моль/л) и коэффициентах разделения пары иттербий-эрбий, позволившие обосновать выбор разбавителей;

- результаты систематических исследований кинетики экстракции тяжёлых РЗМ, включая лютеций, тулий, эрбий, иттрий и диспрозий, из фосфорнокислых растворов раствором Д2ЭГФК в разбавителе и Д2ЭГФК, введенном в носитель, и их реэкстракции раствором серной кислоты в зависимости от интенсивности перемешивания и температуры, и результаты их математической обработки, на основании которых выявлены стадии, лимитирующие скорости этих процессов, и значения эффективной энергии активации;

- данные о равновесии и кинетике экстракции алюминия растворами Д2ЭГФК различной концентрации, которые показали, что алюминий имеет

меньшее сродство к Д2ЭГФК по сравнению с РЗМ и экстрагируются с меньшей скоростью, что явилось предпосылкой для осуществления частичной очистки РЗМ от алюминия на стадии их экстракционного извлечения:

- выявление возможности избирательной реэкстракции алюминия раствором щавелевой кислоты;

- сравнительные данные о влиянии концентрации серной кислоты на полноту реэкстракцию лютеция и тулия.

Новизна одного из предложенных автором технических решений подтверждена патентом РФ на изобретения.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, базируются на экспериментальных данных, полученных с использованием современного и корректно подобранного лабораторного оборудования и как классических (комплексометрическое титрование, колориметрия), так и современных (рентгенофлуоресцентный, атомно-эмиссионный и масс-спектральный с индуктивно-связанной плазмой) методов анализа. Для изучения состава экстрактов был привлечен метод ИК-Фурье спектроскопии.

Достоверность полученных автором результатов подтверждается большим объемом проведенных исследований и полученных экспериментальных данных. Представленные материалы не противоречат основным положениям по экстракции РЗМ, приведенным в литературе. Вынесенные на защиту положения и сделанные по работе выводы и рекомендации вполне обоснованы и соответствуют диссертационной работе. Кроме того, результаты работы доложены и обсуждены на 4 международных и конференций

Научные результаты, их ценность

Ценность полученных научных результатов заключается в том, что они содержат новые сравнительные данные о равновесии и кинетике экстракции тяжелых РЗМ: лютеция, тулия, эрбия, иттрия и диспрозия, а также алюминия растворами Д2ЭГФК в органических разбавителях, и Д2ЭГФК, введенном в пористый носитель, из фосфорнокислых растворов и их реэкстракции, данные о влиянии природы разбавителя на полноту извлечения и разделения РЗМ (на примере эрбия и иттербия). Полученные результаты расширяют известные представления об особенностях экстракции РЗМ Д2ЭГФК из фосфорнокислых растворов и могут явиться основой для разработки эффективной технологии избирательного извлечения РЗМ из экстракционной фосфорной кислоты, получаемой в ходе переработки апатитовых концентратов.

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 учёной степени кандидата наук (Перечень ВАК), в 2 статьях в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus, и в тезисах 4 докладов в материалах 4 международных конференций; получен патент на изобретение.

Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации

Теоретическая значимость работы определяется тем, что в ней содержатся новая информация о процессах, протекающих при экстракции тяжелых РЗМ и алюминия Д2ЭГФК. Это позволило обосновать условия не только извлечения указанных РЗМ, но и их разделения и очистки.

На основе результатов проведенных экспериментов предложена принципиальная технологическая схема полутного извлечения тяжёлых РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты, получаемой при переработке апатитовых концентратов, их разделения и очистки от сопутствующих примесей. Это предопределяет практическую значимость работы.

Рекомендации по использованию результатов работы

Результаты рассмотренной диссертационной работы могут представить интерес для ряда вузов, научно-исследовательских и производственных организаций. С ними следует ознакомить ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», ФГБОУ ВО Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова (в составе Российского технологического университета МИРЭА), ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» имени Н.П. Сажина», ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья имени Н.М. Федоровского», ФГБУН «Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН», ФГБУН «Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН», АО «ГК «Русредмет», ООО «Лаборатория Инновационных Технологий», ООО «Скайград Инновации», а также производителей минеральных удобрений, входящих в состав ПАО «ФосАгро» и АО «МХК «ЕвроХим»

Замечания и вопросы по работе

1. В подписях ко всем рисункам и в поясняющем тексте диссертации отсутствует информация о концентрации отдельных экстрагируемых металлов в исходных растворах. Лишь на стр. 63 указано, что концентрация РЗМ в исходных растворах может колебаться в пределах от 2 до 5 ммоль/л. Между тем при равенстве прочих параметров от концентрации металлов в исходных растворах зависят как равновесные параметры (коэффициенты распределения, степень извлечения), так и скорость экстракции. То же касается реэкстракции – не приведены значения емкости по металлам, до которой был насыщен экстрагент перед проведением реэкстракции.

2. В основной части работы, начиная с раздела 3.1.2, не указано, какой разбавитель использовался при изучении экстракции РЗМ и алюминия Д2ЭГФК, а в разделах 3.1.3 и 3.2.1 – какая была концентрация серной кислоты в реэкстрагирующем растворе.

3. На рис. 3.10 и 3.14 (зависимости степени извлечения отдельных РЗМ от времени при разных скоростях перемешивания, точнее, скоростях вращения ротора магнитной мешалки) приведено по 4 кривых, в то время как в поясняющих подписях обозначены только 2 значения скорости.

4. Причину усиления температурной зависимости константы скорости извлечения РЗМ твердым экстрагентом (ошибочно названной автором в подписи к рис. 3.19 константой равновесия) и, соответственно, повышения значений эффективной энергии активации в интервале температур 298–318 К, автор приписывает увеличению вязкости экстрагента, находящегося в порах полимерного носителя, при высоких температурах. Вообще, хорошо известно, что вязкость жидкостей с ростом температуры, наоборот, уменьшается. Скорее можно предположить, что при повышении температуры скорость диффузии РЗМ настолько увеличивается, что самой медленной лимитирующей стадией процесса становится химическая реакция образования соединения РЗМ с Д2ЭГФК.

5. Один из выводов по главе 3 сформулирован как «Научно обоснована схема ступенчатого селективного разделения тяжёлых РЗЭ путём варьирования концентрации серной кислоты на стадии реэкстракции: при концентрации 1,5 М преимущественно извлекаются менее тяжёлые диспрозий, эрбий и иттрий, а при 6 М достигается 80–85 % извлечения для всех тяжёлых РЗЭ ...», в то время как в этой главе (раздел 3.2.2) приведены сравнительные данные по влиянию концентрации серной кислоты на полноту реэкстракции только 2 тяжелых РЗМ: лютеция и тулия. (рис. 3.21). При этом раздел 3.2.2 почему-то озаглавлен как «Определение условий твердофазной реэкстракции», хотя в нем представлены данные по жидкостной реэкстракции, точнее, реэкстракции РЗМ из раствора Д2ЭГФК в разбавителе.

6. Процесс экстракции алюминия раствором Д2ЭГФК автор описал

уравнением реакции обмена катионов Al^{3+} на протоны Д2ЭГФК, в то время как в 4,5 М растворе фосфорной кислоты алюминий, да и РЗЭ находятся в форме дигидрофосфатных комплексов.

7. На. рис. 3.5 «Влияние концентрации реэкстрагента на степень реэкстракции Al^{3+} и РЗЭ» приведены точки, соответствующие концентрации щавелевой кислоты до 6 моль/л, хотя растворимость щавелевой кислоты при комнатной температуре не превышает 1,1 моль/л. Кроме того, на этом рис. не обозначена единица измерения концентраций кислот.

8. В тексте диссертации имеются неточности и противоречивые фрагменты (например, метод получения т.н. твердых экстрагентов, названный в диссертации иммобилизацией, по версии автора «состоит в химическом включении активных функциональных групп в полимерную матрицу в процессе ее синтеза...» (раздел 1.4.3.2, стр. 41), в то время как в действительности в матрицу в процессе ее синтеза вводят не функциональные группы, а тот или иной экстрагент, т.е. синтез ведут при добавлении экстрагента в реакционную смесь мономеров, катализатора и эмульгатора; в разделе 3.2.2 на стр. 96 записано, что «при концентрации серной кислоты 1,5 М степень реэкстракции лютеция более чем в 5 раз превышает степень реэкстракции тулия», в то время как результаты эксперимента, приведенные на рис. 3.31, свидетельствуют об обратном), неудачные выражения (например, «диффузия ионов в пористой структуре импрегнированного сорбента» – стр. 92, «формирует более прочные электростатические взаимодействия» – стр. 96, «стерически затруднённая среда» – стр. 101) и опечатки.

Высказанные замечания, хотя и несколько снижают общее благоприятное впечатление о работе, не носят принципиального характера и не влияют на ее в целом положительную оценку.

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.

Отзыв на диссертацию и автореферат диссертации **Лукьянцевой Елены Сергеевны** обсужден и утвержден на совместном заседании кафедр химической технологии редких элементов и инженерной радиоэкологии и радиохимической технологии Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), протокол № 1 от 11.09.2026 г.

Председатель заседания

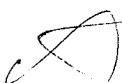
заведующий кафедрой химической технологии редких элементов
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический
институт (технический университет)»,
доктор технических наук, профессор



Блохин Александр Андреевич

Секретарь заседания

доцент кафедры химической технологии редких элементов
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический
институт (технический университет)»,
кандидат химических наук, ст. научный сотрудник



Афонин Михаил Александрович

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Почтовый адрес: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект,
дом 24-26/49 литера А

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

эл. почта: office@t.spbti.ru

телефон: +7 (812) 494-93-39

Афонин Михаил Александрович
Блохин Александр Андреевич



Блохин

Г. Ю. Врохорова