

ОТЗЫВ официального оппонента на диссертационную работу

Татосяна Генриха Кареновича

Физико-химическое исследование систем $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 - \text{SrSO}_4$,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности: 1.4.1 - «Неорганическая химия»

Актуальность. Редкоземельные элементы и соединения на их основе применяются во многих областях промышленности: изготовление сверхпроводников, постоянных магнитов, керамики и жаропрочных сплавов, люминесцентных и оптических материалов. Высокий спрос и повышенный интерес в использовании и применении соединений редкоземельных элементов делает актуальным поиск новых направлений в химии лантаноидов, способах получения соединений и твердых растворов на их основе.

Редкоземельные элементы (1-2 масс. %) и стронций (1-2 масс. %) содержатся в промышленных отходах техногенного характера, таких как в фосфогипсовых отходах производства экстракционной фосфорной кислоты в результате сернокислотного разложения хибинских апатитов. Содержание примесей, в том числе, и в виде соединений редкоземельных элементов и стронция отрицательно сказывается на физико-химических свойствах строительных материалов и вяжущих свойствах гипсовых материалов. Поиск новых и перспективных методов выделения РЗЭ из отходов производства ЭФК является одной из важных задач утилизации фосфогипса.

Вследствие изоструктурного строения соединений $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ можно предполагать, что использование $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в качестве кристаллической матрицы для кристаллизации и соосаждения соединений РЗЭ является более целесообразным, так как растворимость $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ почти в 80 раз ниже, чем $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Известно, что взаимодействие полугидратной модификации сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ с двойными сульфатами РЗЭ и натрия, приводит к образованию широкой области твердых растворов. Однако в литературе практически отсутствуют сведения о взаимодействии $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ с двойными сульфатами щелочных металлов и РЗЭ, что возможно объясняется сложностями синтеза и крайней неустойчивостью $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, существование которого обычно не превышает 2 ч.

Диссертационная работа посвящена исследованию взаимодействия сульфатов стронция и двойных сульфатов калия и неодима. В работе логично сформулирована цель, заключающаяся в поиске условий образования твердых растворов на основе гетеровалентного замещения атомов К и Nd на два атома Sr.

Целью настоящей работы является установление особенностей фазообразования и существования областей твердых растворов в системах $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и

$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 - \text{SrSO}_4$ в широком температурном и концентрационном интервалах. Установление связи реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции при образовании твердых растворов.

Научная новизна работы.

Оценивая научную новизну полученных результатов, можно отметить следующее.

1. Показано, что в результате совместной кристаллизации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ происходит образование широкой области твердого раствора на основе тригональной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в концентрационном интервале 100–20 мол.% системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Определены параметры элементарных ячеек образцов твердых растворов. Гетеровалентное замещение ионов по схеме $2\text{Sr}^{2+} \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{Nd}^{3+}$ стабилизирует структуру полугидратных твердых растворов на основе исходных изоструктурных тригональных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

2. Установлены условия синтеза и получения двух моноклинных полиморфных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $P2_1/c$) и тригональной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $P3_121$).

3. Показано, что при термической обработке образцов твердых растворов системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ происходит частичная дегидратация образцов, а при температуре выше 400°C наблюдается полная дегидратация и разложение твердых растворов с образованием индивидуальных фаз $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ и SrSO_4 .

4. Впервые установлена высокая реакционная способность кристаллических матриц тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и ее обезвоженной моноклинной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$ к изоморфному гетеровалентному включению ионов Nd^{3+} при сокристаллизации с сульфатом неодима и образованием неустойчивых твердых растворов без участия ионов калия.

5. Установлено существование частично обезвоженной модификации состава $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$, которая образует твердые растворы с кристаллической матрицей $\text{SrSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.1$).

6. В интервале температур 25 - 900°C установлена схема фазовых превращений в процессе нагревания $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Широкая область образования твердых растворов на основе тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ по схеме гетеровалентного замещения ионов стронция на ионы калия и неодима может использоваться для выделения концентратов Nd.

2. Структурная близость соединений $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ способствует образованию широкой области твердых растворов на основе $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, что может быть использовано при разработке процессов разделения концентратов РЗЭ.

3. Разложение образцов при нагревании бинарной системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ при температуре выше 400°C на безводные компоненты $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ и SrSO_4 может использоваться при разработке технологии извлечения лантаноидов

4. Образование широкой области твердых растворов в системе $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в отсутствие ионов K^+ сопровождается образованием большого количества вакансий в катионной подрешетке, что приводит к термодинамической неустойчивости твердых растворов и их последующему распаду на исходные компоненты. Это позволяет предложить данный метод для получения чистого $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ без участия ионов K^+ .

Методология и методы исследования. При выполнении диссертационной работы использованы современные физико-химические методы исследования: рентгенофазовый анализ (дифрактометр – ARL EQUINOX 100, рентгенографический анализ (фокусирующая камера-монокроматор высокого разрешения Guinier Camera G670, $\text{CuK}\alpha 1$ -излучение), рентгенофлуоресцентный анализ (энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр – Shimadzu EDX-7000), дифференциальный термический анализ и термогравиметрический анализ (синхронный термоанализатор STD 409 PC), микроскопическое исследование (растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6510LV).

Степень достоверности результатов. Результаты, представленные в работе, получены и обработаны при помощи современных методов и оборудования. Полученные данные опубликованы в журналах, индексируемых в международных базах данных.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы доложены на XIV, XV, XVI и XVII Международных научно-практических конференциях «Образование и наука для устойчивого развития» (Москва 2022, 2023, 2024, 2025) и Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии» (г. Москва, 2022 и 2023 гг)

Публикации.

Основные положения диссертации получили полное отражение в 3 статьях в журнале «Russian Journal of Inorganic Chemistry» и 1 статье в журнале «Journal of Analytical Chemistry», индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science и 8 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и

списка литературы, включающего 125 наименований. Работа изложена на 127 страницах печатного текста и содержит 39 рисунков и 33 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

В обзоре литературы рассмотрены вопросы: а) распространение, применение и аналитическое определение РЗЭ; б) некоторые физико-химические свойства CaSO_4 , SrSO_4 , $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$; в) физико-химические свойства двойных сульфатов типа $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; г) взаимодействие гидратных и безводных форм $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ с образованием областей твердых растворов и параметров их тригональных ячеек в результате гетеровалентных замещений атомов, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$ и результаты построения фазовых диаграмм безводных сульфатных систем $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$ с указанием областей твердых растворов на основе ромбической модификации CaSO_4 , где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$.

В экспериментальной части (глава 2) описаны методики синтеза соединений и результаты исследования процессов сокристаллизации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре, а также при повышенных температурах с участием и без участия ионов калия.

В разделах 2.1- 2.2 приведено описание методик, используемых приборов и реактивов.

В разделах 2.3.1 – 2.3.2 приводится описание синтеза исходных и промежуточных компонентов бинарной системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

В разделе 2.3.3. приводится аналитический расчет содержащихся фаз в системе в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

В разделе 2.4 приводится исследование фазового состава системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в процессе дегидратации при нагревании и образования безводных сульфатов $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ и SrSO_4 .

В главе 2.5 изложены особенности синтеза трех модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В главе 2.6 приведены результаты исследования кристаллизации в системе $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в отсутствие ионов калия.

Глава 3. обсуждение результатов обобщает полученные сведения о совместной кристаллизации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ с образованием твердых растворов и их дегидратации с последующим разложением твердых растворов до безводных сульфатов.

При обсуждении результатов работы отмечена необходимость введения реактивов калия, неодима и стронция в процесс сокристаллизации в ионном состоянии в виде растворимых солей нитратов или хлоридов с последующим внесением расчетного количества серной кислоты. Процесс сокристаллизации с образованием твердых растворов может протекать даже при комнатной температуре в отличие от сокристаллизации с $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, термическая устойчивость которого обеспечивается при температуре 120-150 °С.

Обоснованы необходимые условия для обеспечения образования твердых растворов на основе тригональной сингонии $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Определены температурные и концентрационные интервалы существования твердых растворов.

Предложена схема фазовых превращений в процессе нагревания $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и его безводных модификаций вплоть до температуры его разложения с выделением газообразных оксидов серы.

Глава 4. В заключении приводятся основные результаты работы с выводами, имеющими практическую и научную значимость.

Следует отметить, что выполненная работа является логически и последовательно построенным исследованием, содержит большой экспериментальный материал, полученные данные хорошо изложены и грамотно обобщены. Содержание автореферата соответствует основным положениям и выводам диссертации.

Вместе с тем, по содержанию работы сделаны следующие замечания:

1. Из текста диссертации следует, что тригональные модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ являются неустойчивыми при комнатной температуре. Каковы концентрационные пределы минимального и максимального содержания $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в однофазной области существования твердого раствора на основе тригональных структур в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.
2. На основании каких исследований был определен химический состав образцов твердых растворов и их частично обезвоженных форм?
3. В результате каких исследований были определены температурные и концентрационные области существования исследуемых фаз в системах $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 - \text{SrSO}_4$.
4. Данные синхронного термического анализа, сканирующей калориметрии и масспектрометрии не обработаны количественно. Отсутствуют обозначения кривых.
5. Используемые в работе методики приготовления сложных солей сульфатов калия, неодима, стронция и их кристаллогидратов и твердых растворов с подробной характеристикой их структуры и химического состава равновесной твердой фазы должны послужить основой для построения ряда диаграмм растворимости.

Построение диаграмм растворимости было бы хорошим обобщением используемых методик приготовления образцов и результатов их исследования.

Несмотря на сделанные замечания, рецензируемая диссертационная работа Татосяна Г.К. является законченной научной работой и соответствует паспорту специальности научных работников 1.4.1 Неорганическая химия в части пунктов 4 и 5 направлений исследований:

п.4. Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях

п.5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений.

Общее заключение по диссертационной работе. Диссертационная работа Татосяна Генриха Кареновича на тему: «Физико-химическое исследование систем $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 - \text{SrSO}_4$, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности: 1.4.1 Неорганическая химия отвечает требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД. Автор диссертации, Татосян Генрих Каренович, достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. «Неорганическая химия».

Официальный оппонент:

05.03.2026

Профессор кафедры технологии неорганических веществ,

доктор технических наук, доцент

Смирнов Николай Николаевич,

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»,

кафедра технологии неорганических веществ

153000 г. Иваново, Шереметевский пр. д.7

nn

l.com

81

54

