

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Сафиулиной Алфии Минеровны
«Экстракция f-элементов олигодентатными фосфорорганическими соединениями», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов (химические науки)

Актуальность диссертационной работы. Диссертационная работа А.М. Сафиулиной «Экстракция f-элементов олигодентатными фосфорорганическими соединениями» посвящена актуальной проблеме поиска новых эффективных и селективных экстрагентов для решения задач производства редких элементов (РЭ) из минерального сырья, а также техногенных отходов. Многолетние систематические исследования в области извлечения актиноидов и лантаноидов показывают, что наиболее эффективными и селективными экстрагентами являются фосфорорганические соединения (ФОС). При использовании коммерчески доступных фосфорсодержащих органических лигандов в экстракционных и сорбционных переделах производства РЭ не всегда достигается достаточная технологическая и, как следствие, требуемая экономическая эффективность производства. Вследствие вышесказанного задача разработки новых экстрагентов, обладающих высокой эффективностью и селективностью при экстракционном выделении и разделении f-элементов, характеризуется как высокой научной ценностью, так и практической актуальностью, позволяя обеспечить задачи быстрого наращивания производства востребованных в настоящее время редкоземельных элементов. Таким образом, **поставленная в диссертационной работе цель**, направленная на разработку физико-химических основ экстракции актиноидов и лантаноидов из технологических растворов переработки различных видов минерального сырья и техногенных отходов олигодентатными фосфорорганическими экстрагентами: фосфорилмочевинами, фосфорилкетонами и фосфорилированными кислотными подандами, является вполне обоснованной и актуальной. Выявление основных закономерностей комплексообразования олигодентатных фосфорорганических соединений с f-элементами позволяет осуществить задачу молекулярного дизайна структуры экстрагента с изменением природы заместителей у атома фосфора, а также трансформацией мостика, соединяющего координирующие центры, для решения конкретных технологических задач.

Научная новизна и практическая значимость исследований. В диссертации А.М. Сафиулиной представлены результаты, обладающие научной новизной и имеющие практическую значимость. Автором определены состав и структуры экстрагируемых комплексов f-элементов с фосфорилсодержащими лигандами – N-диорганилфосфорилированными мочевидами, фосфорилкетонами и фосфорилированными кислотными подандами в азотнокислых средах, обоснованы модификации структур фосфорорганических экстрагентов исследованных классов для увеличения реакционной способности при комплексообразовании с актиноидами и лантаноидами, способствующие повышению эффективности и селективности выделения f-элементов из азотнокислых сред. В ходе исследований были разработаны структуры высокоэффективных экстрагентов из класса N-дифенилфосфорилированных мочевины, позволяющие проводить селективное выделение лантаноидов и актиноидов на фоне ионов других металлов высокой концентрации. Для понимания фундаментальной проблемы механизма комплексообразования исследованных фосфорилсодержащих лигандов с f-элементами автором были синтезированы новые комплексные соединения фосфоразотсодержащих лигандов – N-диорганилфосфорилированных мочевины, фосфорилкетонов, а также фосфорилированных подандов с катионами актиноидов и лантаноидов и изучены их спектральные характеристики, а также проведено рентгеноструктурное исследование, результаты которого внесены в Кембриджский банк структурных данных (CCDC). Вышеперечисленное составляет научную новизну диссертационной работы.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в выявлении условий эффективного экстракционного извлечения и разделения ценных целевых компонентов (актиноидов, циркония, скандия и редкоземельных элементов) из растворов вскрытия рудного эвдиалитового концентрата и фосфогипса при использовании олигодентатных экстрагентов классов фосфорилмочевины, фосфорилкетонов и фосфорилированных кислотных подандов, а также в разработке условий использования стехиометрической бинарной смеси кислотного фосфорилподанда и соли четвертичного аммониевого основания для извлечения урана, тория, циркония, гафния, скандия и титана из растворов вскрытия рудного эвдиалитового концентрата с получением концентрата РЗЭ. Полученные результаты могут стать основой новой промышленной технологии

кондиционирования отходов при производстве редких и редкоземельных металлов из природного и техногенного сырья.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов.

Обоснованность и достоверность полученных результатов обусловлена применением в исследовании современных методов контроля при распределении элементов в гетерогенных фазах в экстракционных процессах, а также при изучении состава экстрагируемых комплексов. При изучении экстракционных свойств фосфорорганических соединений Сафиулиной А.М. применялся широкий спектр инструментальных методов: электронная спектроскопия, спектрометрические методы анализа с индуктивно-связанной плазмой, ИК-спектроскопия, элементный анализ, рентгеноструктурный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, лазерное светорассеяние, рентгенофазовый анализ. Степень достоверности представленных результатов исследований определяется погрешностью использованного аналитического оборудования, базирующегося на комплексе современных инструментальных методов с прослеживаемостью к государственным стандартным образцам. Результаты, полученные различными аналитическими методами, дополняют друг друга, а также обладают согласованностью с опубликованными результатами других авторов. Данные, полученные автором, были представлены на многочисленных совещаниях и конференциях различного уровня. Изложенные в диссертации научные выводы, лежащие в основе защищаемых положений, отражены в опубликованных автором статьях и тезисов научных докладов. По теме диссертации автором опубликовано 62 печатных работы, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК РФ, 37 статьи в журналах, входящих в базы данных научного цитирования Web of Science и Scopus.

Рекомендации по использованию результатов диссертации.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы для решения ряда фундаментальных и практических задач. В рамках фундаментальных исследований был изучен оптимальный дизайн эффективных и селективных молекулярных структур экстрагентов для редких металлов. Практический аспект исследования заключается в использовании олигодентатных экстрагентов классов фосфорилмочевин, фосфорилкетонов и кислотных фосфорилированных подандов для эффективного извлечения ценных целевых компонентов (актиноидов, циркония, скандия и редкоземельных

элементов) из растворов ОЯТ, растворов вскрытия эвдиалитовых руд и фосфогипса за одну технологическую стадию процесса.

Полученные результаты могут быть рекомендованы для разработки новых промышленных технологий производства редких и редкоземельных металлов из минерального и техногенного сырья – например, при комплексной переработке сырья Ловозерского щелочного массива, обращении с радиоактивными отходами, переработке ОЯТ.

Краткая характеристика основного содержания диссертации. Диссертация А.М. Сафиулиной состоит из введения, оглавления, трех глав, с выводами по каждой главе, заключения, списка литературы и приложения.

Во введении обосновывается актуальность диссертационного исследования, формулируется цель и основные задачи работы. Описывается предлагаемый автором подход к решению поставленных задач. Характеризуется степень новизны полученных результатов и их апробация на мероприятиях различного уровня и имеющихся публикациях.

В первой главе автор кратко, но четко сформулировал научную проблему разработки новых высокоэффективных олигодентатных фосфорилированных экстрагентов. Постановка проблемы вполне соотносится с заявленной целью исследования. Также в этой главе исследуется экстракционная способность фосфорилмочевин по отношению к актиноидам и лантаноидам. Полученные результаты свидетельствуют о том, что N-диорганилфосфорилированные мочевины являются эффективными экстрагентами для 4f- и 5f-элементов с высокой селективностью. Установлен механизм комплексообразования лантаноидов и актиноидов с фосфорилмочевинами, синтезированы комплексы f-элементов и изучены их спектральные характеристики, а также проведено рентгеноструктурное исследование. На основании проведенных исследований предложен способ концентрирования и разделения 4f- и 5f-элементов из азотнокислых растворов, содержащих примеси других металлов с концентрацией до 1 моль/л. Предложена принципиальная технологическая схема. Проведенный комплекс исследований позволяет заключить о перспективности использования N-фосфорилированных мочевины и структурно аналогичных соединений для экстракционного выделения актиноидов и лантаноидов из азотнокислых растворов, а также для решения разнообразных технологических и аналитических задач.

Вторая глава описывает исследование экстракционных свойств фосфорилкетонов по отношению к актиноидам и лантаноидам из азотнокислых сред. Автором при изучении соединений этого класса был использован подход, аналогичный таковому при исследовании фосфорилмочевин, описанный в первой главе. Исследованы механизмы экстракции, синтезированы и исследованы различными инструментальными методами экстрагированные комплексы, установлены составы этих комплексов, выявлены наиболее успешные структуры из класса фосфорилкетонов, позволяющие селективно выделять лантаноиды на фоне широкого спектра примесных соединений. Показано, что соединения класса фосфорилкетонов, в особенности дифенилфосфорилкетоны, обладают уникальными экстракционными свойствами по отношению к f-элементам, основанными на высокой избирательности к лантаноидам, позволяющие выделять их в органическую фазу с высоким фактором разделения. При использовании фосфорилкетонов в качестве экстрагентов поликомпонентных растворов, содержащих одновременно 4f- и 5f-элементы, актиноиды, в частности уран(VI) и торий(IV), практически не экстрагируются и таким образом концентрируются в водной фазе, что создает предпосылки для создания промышленной технологии эффективной экстракционной очистки от актиноидов и ряда других элементов технологических растворов различного происхождения. Возможности практического применения фосфорилкетонов демонстрируется автором на примерах использования в качестве экстрагента 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она для эффективного извлечения ценных компонентов (циркония, скандия и суммарного концентрата тяжелых РЗЭ) из растворов вскрытия эвдиалита и фосфогипса в рамках одной технологической стадии экстракционного процесса с получением суммарного концентрата тяжелых лантаноидов, циркония и скандия в первом случае, и получением коллективного концентрата редкоземельных металлов во втором. Уран и торий при этом концентрируются в водной фазе и практически не поступают в целевые фракции/продукты. На практических примерах показана существенно большая эффективность 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она по сравнению с традиционными коммерчески доступными фосфорорганическими экстрагентами – трибутилфосфатом и триоктилфосфиноксидом. По итогам материала главы сделан обоснованный вывод о возможности применения 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она для экстракционной переработки минерального и техногенного сырья с возможностью селективного

извлечения и концентрирования как РЗЭ, так и других ценных компонентов (цирконий, скандий) с одновременной очисткой целевых продуктов от радиоактивных примесей с высоким фактором разделения.

Третья глава посвящена исследованию факторов, определяющих способность кислотных фосфорилподандов к комплексообразованию и экстракции актиноидов и лантаноидов. Было изучено влияние природы и длины линкера, разделяющего координационные центры молекулы. Установлено, что оптимальной длиной полиэфирной цепочки линкера для фосфорилподандов является цепочка диэтиленгликоля $-(OCH_2CH_2)_2O$. Было показано, что увеличение длины углеродной цепи в заместителях у атома фосфора и в арильной части молекулы фосфорилподанда приводит к повышению эффективности экстракции актиноидов. Вследствие относительно малой растворимости фосфорилподандов в органических растворителях автором был предложен и экспериментально апробирован способ увеличения содержания лиганда в органической фазе с использованием в качестве экстрагента стехиометрической смеси кислотных фосфорилподандов и четвертичных аммониевых оснований. При использовании смеси 1,5-бис[2-(гидроксиэтоксифосфорил)-этилфенокси]-3-оксапентана и метилтриоктиламмония нитрата в 1,2-дихлорэтаноле для экстракционного выделения ценных компонентов из растворов вскрытия рудного эвдиалитового концентрата нитраты урана, тория, циркония, гафния, скандия и титана извлекаются количественно, в то время как редкоземельные элементы концентрируются в рафинате. Подобный подход демонстрирует возможные технологические преимущества и может быть успешно применен для выделения редкоземельного концентрата, а также концентратов других металлов из отечественного сырья.

В целом диссертация А.М. Сафиулиной является законченным исследованием, представляющее решение актуальных задач, объединенных общим подходом, обеспечивающим возможность практического применения результатов исследований в усовершенствовании и развитии производства редких металлов из отечественного сырья.

Оформление работы, соответствие автореферата основным положениям диссертации

Диссертационная работа написана грамотным языком, хорошо проиллюстрирована, в целом, аккуратно оформлена и соответствует требованиям ГОСТ Р 7.0.11.2011 «Диссертация и автореферат диссертации».

Структура работы логична, выводы изложены четко, структура и содержание автореферата соответствует основным положениям диссертационной работы.

Вопросы и замечания к диссертационной работе:

1. Автором получен значительный объем данных о физико-химических закономерностях распределения стратегически важных металлов в экстракционных системах с перспективными экстрагентами. В связи с чем, в качестве одного из ключевых векторов развития данного исследования, можно рекомендовать разработку инструментов технологического применения полученных знаний. Следует отметить, что демонстрация этих возможностей на настоящем этапе, позволила бы более ярко отразить несомненную научную и практическую значимость полученных результатов.

2. Ключевыми компонентами экстракционной системы для выделения урана и тория из растворов выщелачивания эвдалита являются кислотный фосфорилподанд и соль четвертичного аммониевого основания. Автору следует более подробно привести информацию с обоснованием выбора солюбилизатора (нитрата метилтриоктиламмония) для кислотного фосфорилподанда.

3. При подтверждении практической значимости работы целесообразно затронуть вопрос доступности синтезированных экстрагентов, а также их химической устойчивости.

4. В работе применительно к большому количеству экспериментальных данных не проведена должным образом статистическая обработка.

5. Для оценки качества работы необходимо добавить детальное описание синтезированных комплексов в качестве приложения.

6. В работе встречаются отдельные опечатки, плохо читаемые иллюстрации и стилистически недостаточно выверенные фразы.

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Сафиулиной А.М., выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне. Имеющиеся к диссертационной работе замечания носят, в основном, рекомендательный характер.

Автореферат диссертации Сафиулиной А.М. полностью отражает содержание диссертации. Защищаемые положения диссертанта сформулированы вполне конкретно и убедительно подтверждаются результатами проведенных исследований

По своему содержанию диссертационная работа Сафиулиной Алфии Минеровны соответствует паспорту научной специальности 2.6.8.

Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов в части направлений исследований «8 – Конверсия достижений технологии редких металлов и ядерной технологии, использование опыта эксплуатации типичных для данной отрасли промышленности процессов (сорбция, экстракция, плазменные, пламенные процессы и т.п.) для создания малоотходных, ресурсосберегающих технологических схем других отраслей промышленности».

Диссертация Сафиулиной Алфии Минеровны представляет собой научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические и практические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области методологии молекулярного дизайна органических соединений для эффективного выделения и разделения актиноидов и лантаноидов с целью расширения базы традиционных экстрагентов в технологии производства редких металлов, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а её автор, Сафиулина Алфия Минеровна, заслуживает присуждения ей учёной степени доктора химических наук по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Официальный оппонент,
заместитель директора по научной работе ИОНХ РАН,
доктор технических наук,
член-корреспондент РАН

Подпись руки 
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. прототипным
отд. ИОНХ РАН
12.09.2024

Андрей Алексеевич Вошкин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)
Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31
Рабочий телефон: 8(495)775-65-81
e-mail: voshkin@igic.ras.ru