

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Нгуен Тхи Иен Хоа на тему: «Экстракция редкоземельных элементов синергетными смесями на основе четвертичных аммониевых оснований», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.8 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Актуальность темы. Диссертационная работа Нгуен Тхи Иен Хоа, посвященная исследованию синергетной экстракции редкоземельных элементов (РЗЭ) смесями четвертичных аммониевых солей (ЧАС) и нейтральных фосфорорганических соединений (НФОС), в частности нитрата метилтри-*n*-октиламмония (ТОМАН) и три-*n*-бутилфосфата (ТБФ), из нитратных растворов с низким содержанием азотной кислоты является актуальной и практически значимой для разработки новых энерго- и ресурсосберегающих технологических схем разделения близких по свойствам РЗЭ, в том числе РЗЭ легкой группы. Большое практическое значение этой работе придает использование для разделения РЗЭ нитратных растворов с содержанием азотной кислоты не более 10-12 г/л, что существенно удешевляет получение чистых индивидуальных соединений РЗЭ, так как азотная кислота является наиболее дорогостоящей среди других широко используемых минеральных кислот.

Структура работы. Представленная диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора по теме диссертации, методической части, трех экспериментальных глав, заключения, списка литературы, включающего 128 наименований, и приложения. Работа изложена на 143 страницах машинописного текста без приложения, содержит 37 рисунков и 26 таблиц. Приложение включает 24 таблицы на 24 страницах.

Цель и задачи работы заключаются в исследовании синергетной экстракции РЗЭ легкой группы смесями ТОМАН с ТБФ, а также в определении составов синергетных смесей и условий для экстракционного разделения групповых концентратов на индивидуальные элементы из нитратных растворов с низкой концентрацией азотной кислоты. Для достижения поставленной цели автору было необходимо решить следующие задачи:

- изучить закономерности экстракции La, Ce(III), Pr и Nd смесями ТОМАН-ТБФ из индивидуальных нитратных растворов с низкой концентрацией азотной кислоты методами изомолярных серий и математического моделирования изотерм экстракции;
- для легкой группы РЗЭ определить области проявления синергетной экстракции смесями ТОМАН-ТБФ, составы синергетных смесей и экстрагируемых синергетных комплексов;
- определить условия для разделения ближайших пар легких РЗЭ с высокими коэффициентами разделения из смешанных низкокислотных нитратных растворов без высаливателя синергетными смесями ТОМАН-ТБФ;
- рассчитать параметры противоточных экстракционных каскадов с промывкой для разделения РЗЭ легкой группы по линиям La/Ce(III), Ce(III)/Pr, La/Pr из смешанных низкокислотных нитратных растворов синергетными смесями ТОМАН-ТБФ;
- на основании результатов теоретического расчета противоточных каскадов провести разделение модельного концентрата оксидов La, Pr и Nd по линии La/Pr из смешанных низкокислотных нитратных растворов смесями ТОМАН-ТБФ на лабораторном 60-ти ступенчатом каскаде на основе делительных воронок.

Содержание работы.

Во **введении** сформулированы актуальность, цели, научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертационной работы, а также основные положения, выносимые на защиту.

В литературном обзоре **главы 1** диссертации рассматриваются состояние нитратов РЗЭ в азотнокислых растворах, закономерности экстракции РЗЭ из нитратных растворов НФОС, ЧАС, бинарными экстрагентами на основе солей с четвертичным аммониевым катионом, а также смесями ЧАС и НФОС. Рассмотрены технологические схемы разделения РЗЭ из нитратных растворов смесями экстрагентов, включающих нитраты ЧАС. В литературном обзоре достаточно полно отражена закономерности экстракции нитратов РЗЭ перечисленными выше экстрагентами и их смесями, в том числе обсуждены

работы в этой области за последнее десятилетие, показана перспективность использования смесей экстрагентов на основе ЧАС для разделения ближайших пар лантаноидов.

В экспериментальной части работы, **вторая глава**, описана методология проведения работы, используемые методики анализа, включающие такие современные методы как атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, электронная спектроскопия, методы проведения экстракционного эксперимента, а также методы исследования экстракционных равновесий такие как: метод изомолярных серий и метод математического моделирования изотерм экстракции, базирующийся на решении уравнения ЗДМ, записанного в терминах термодинамической активности всех компонентов.

Использование перечисленного инструментария для проведения исследований позволило автору получить экспериментальные данные, **достоверность** которых подтверждена сходимостью результатов различных методов исследований и соответствием известным литературным данным.

В **главе 3** представлены результаты исследований экстракции La, Ce(III), Pr, Nd из индивидуальных нитратных растворов с низкой концентрацией азотной кислоты 1,0 М изомолярными смесями ТОМАН-ТБФ, полученных методом изомолярных серий. Для всех изученных элементов установлено проявление синергетных эффектов, определены области синергетной экстракции. На основании определения молярных соотношений Ln:ТОМАН:ТБФ в органической фазе установлены составы синергетных комплексов каждого лантаноида с экстрагентами смеси. Основным выводом данного раздела являются два положения:

- синергетная экстракция РЗЭ легкой группы смесями ТОМАН-ТБФ обусловлена образованием смешанных комплексов состава $(R_4N)_n[Ln(NO_3)_{3+n} * m(R'O)_3PO]$, где $n=1-4$, $m=1-6$, в зависимости от мольного соотношения Ln:ТОМАН:ТБФ;
- изменение состава экстрагируемого смешанного комплекса лантаноида смесями ТОМАН-ТБФ происходит в основном за счет вытеснения фосфорильных лигандов ТБФ из координационной сферы лантаноида

нитратными лигандами при увеличении доли ТОМАН в смеси с образованием более высокозарядных нитратных комплексов в органической фазе, и, наоборот, за счет вытеснения нитратных лигандов ТОМАН фосфорильными лигандами при увеличении доли ТБФ в смеси.

Эти же положения включены в **научную новизну** диссертационной работы.

Глава 4 посвящена математическому моделированию экспериментально полученных изотерм экстракции нитратов La, Pr и Nd смесями ТОМАН-ТБФ в толуоле. Для математического моделирования использован программный комплекс EXTREQ-2, разработанный на кафедре, где выполнялась данная работа, и описанный в литературе. Для описания изотерм экстракции рассмотрены два вида моделей: с образованием стехиометрических комплексов нитрата лантаноида со смесями ТОМАН-ТБФ и с каждым индивидуальным экстрагентом смеси, и с образованием нестехиометрических комплексов в этих же системах. Установлены составы всех комплексов для моделей, описывающих изотерму экстракции с наименьшими относительными погрешностями, усредненными по всей изотерме. Рассчитаны и приведены в табличной форме логарифмы термодинамических констант экстракции для каждого экстрагируемого комплекса по рассматриваемой модели, параметров N_i , учитывающих неидеальность органической фазы, обусловленную гидратацией ее компонентов, приведены химические уравнения экстракции каждого экстрагируемого комплекса, а также аналитические уравнения изотерм экстракции, связывающие концентрацию лантаноида в органической фазе с его активностью в водной фазе.

Математическое моделирование изотерм экстракции показало, что изменение мольных отношений L_n :ТОМАН:ТБФ приводит к изменению составов смешанных экстрагируемых соединений что согласуется с результатами, определенными методом изомолярных серий, и подтверждает высказанное положение о взаимном замещении нитратных лигандов ТОМАН и фосфорильных лигандов ТБФ при увеличении доли каждого экстрагента в смеси.

Расширение области мольных отношений лантаноида к смеси экстрагентов позволило определить составы экстрагируемых комплексов в области низкого

насыщения экстрагента $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ на «пологом участке» изотермы. Для этих областей характерным является образование смешанных соединений с высокими значениями сольватных чисел. Для таких соединений была предложена модель дополнительной сольватации смешанных комплексов с невысокими значениями q_1 и q_2 избыточными молекулами экстрагентов, с образованием структур, описываемых общей формулой $(\text{R}_4\text{N})_n[\text{Ln}(\text{NO}_3)_{3+n} * m(\text{R}'\text{O})_3\text{PO}] * k\text{R}_4\text{NNO}_3 * s(\text{R}'\text{O})_3\text{PO}$, где: $n=1-4$, $m=1-6$, $k=1-5$, $s=1-5$). Образование таких сольватов объясняет высокую степень извлечения ЛРЗЭ из разбавленных растворов в отсутствие высаливателя.

Математическое моделирование изотерм экстракции также показало, что во многих случаях не происходит распад синергетного смешанного комплекса на комплексы или сольваты с индивидуальными ТОМАН и ТБФ при насыщении смеси экстрагентов нитратом ЛРЗЭ, а в ряде случаев в органическую фазу экстрагируются только смешанные комплексы.

На примере экстракции $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ смесями ТОМАН-ТБФ в толуоле получены дополнительные данные, подтверждающие концепцию описания изотерм экстракции моделями с нестехиометрическими комплексами. Результаты этого раздела также определяют **научную новизну** рассматриваемой диссертационной работы.

Глава 5 посвящена практическому применению синергетной экстракции смесями ТОМАН-ТБФ для разделения РЗЭ легкой группы из нитратных растворов с низкой концентрацией азотной кислоты. Получены экспериментальные данные по коэффициентам распределения РЗЭ легкой группы и коэффициентам разделения по линиям $\text{Ce}(\text{III})/\text{Pr}$, Pr/La , Nd/Pr , а также проведены расчеты параметров противоточных каскадов, которые подтвердили эффективность разделения ЛРЗЭ из низкокислотных нитратных растворов синергетными смесями ТОМАН-ТБФ на каскадах с приемлемыми для практики числом ступеней и соотношениями О:В в экстракционной и промывной частях каскадов.

Для модельных растворов, содержащих нитраты La, Pr и Nd, проведены лабораторные испытания разделения по линии La/Pr синергетной смесью 0,6 М ТОМАН-2,4 М ТБФ в додекане из 0,1 М HNO₃ на лабораторном каскаде экстракторов на основе стеклянных делительных воронок. Экстракционная часть каскада составила 15 ступеней, промывная – 10 ступеней. При выводе каскада на стационарный режим за два итерационных прохода были получены результаты, позволяющие выделить из рафината экстракции 83% концентрат лантана, а из реэкстракта – 91% концентрат празеодима и неодима (дидима) в пересчете на их оксиды. Результаты испытаний подтвердили эффективность применяемой смеси ТОМАН-ТБФ для разделения РЗЭ легкой группы на индивидуальные элементы из нитратных растворов с низкой концентрацией азотной кислоты.

Данные этого раздела диссертации могут составить основу для практической реализации схем разделения легкой группы РЗЭ на индивидуальные элементы.

Научная новизна данной работы заключается в следующем:

- установлено, что закономерности синергетной экстракции нитратов La, Ce(III), Pr и Nd смесями ТОМАН-ТБФ из нитратных растворов с низкой концентрацией азотной кислоты определяются образованием смешанных синергетных комплексов состава $(R_4N)_n[Ln(NO_3)_{3+n} * m(R'O)_3PO]$, где $n=1-4$, $m=1-6$, в зависимости от мольного соотношения Ln:ТОМАН:ТБФ.
- Установлено, что основным мотивом изменения состава смешанных комплексов является замещение фосфорильных групп ТБФ нитратными при увеличении доли ТОМАН в смеси и, наоборот, замещение нитратных групп ТОМАН фосфорильными при увеличении доли ТБФ в смеси.
- Определены области проявления синергетной экстракции La, Ce(III), Pr и Nd 1,0 М изомолярными смесями ТОМАН-ТБФ в толуоле из нитратных растворов с низкой концентрацией азотной кислоты.
- Определены составы экстрагируемых синергетных комплексов нитратов La, Ce(III), Pr и Nd в широкой области изменения концентрации лантаноидов.

- Для каждого экстрагируемого синергетного комплекса рассчитаны и табулированы термодинамические константы экстракции и гидратные параметры H_i , описывающие изотермы экстракции нитратов La, Pr и Nd 1,0 М изомолярными смесями ТОМАН-ТБФ в толуоле.
- Получены новые расчетные данные, подтверждающие концепцию нестехиометрического комплексообразования, для полученных в работе изотерм экстракции нитратов La, Pr и Nd 1,0 М изомолярными смесями ТОМАН-ТБФ в толуоле.
- На основании проведенных расчетов определены и представлены математические уравнения для изученных в работе изотерм экстракции нитратов La, Pr и Nd 1,0 М изомолярными смесями ТОМАН-ТБФ в толуоле

Практическая значимость диссертационной работы заключается в следующем:

- установлены условия экстракционного разделения концентратов La, Ce(III), Pr и Nd на индивидуальные элементы синергетными смесями ТОМАН-ТБФ из низкокислотных нитратных растворов;
- проведен теоретический расчет параметров противоточных экстракционных каскадов с промывкой для разделения РЗЭ легкой группы по линиям La/Ce(III), Ce(III)/Pr, La/Pr из низкокислотных нитратных растворов синергетными смесями ТОМАН-ТБФ;
- проведены лабораторные испытания экстракционного разделения модельного концентрата оксидов La, Pr и Nd по линии La/Pr из низкокислотных нитратных растворов синергетной смесью 0,6 М ТОМАН-2,4 М ТБФ в додекане на 60 ступенчатом лабораторном противоточном каскаде, подтвердившие высокую эффективность применения синергетных смесей ТОМАН-ТБФ для разделения РЗЭ легкой группы.

Достоверность и степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, базируются на согласованности всего массива полученных экспериментальных данных и фундаментальных положений теории растворов электролитов, химии и термодинамики экстракционных равновесий.

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 12 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК РФ, 3 статьи в журналах, входящих в базы данных научного цитирования Web of Science и Scopus, 8 работ – в других изданиях, включая сборники тезисов докладов научных конференций.

Автореферат диссертации Нгуен Тхи Иен Хоа на тему: «Экстракция редкоземельных элементов синергетными смесями на основе четвертичных аммониевых оснований» достаточно полно отражает содержание диссертации.

По диссертационной работе имеются следующие **вопросы и замечания**.

1. Каким образом определялись промежуточные перегибы на экстракционных зависимостях (рис. 3.1) для определения состава сольватов, образующихся при экстракции трибутилфосфатом и нитратом триоктилметиламмония?
2. На рис. 4.2 представлены кривые распределения для различных комплексов. Однако составы комплексов модели № 9 в табл. 4.1 и на рис. 4.2 различаются, а именно, в табл. 4.1 указан комплекс состава 1-4-14-1, а на рис. 4.2 комплекс состава 1-3-14-1.
3. На стр. 85 и 89 представлены уравнения экстракции $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ смесью ТОМАН и ТБФ в толуоле, однако в уравнениях (4.2) и (4.6) представлены экстрагируемые комплексы для нитрата европия. Это замечание относится также к уравнениям (2) и (6) в автореферате.
4. В диссертации имеется ряд неточностей:
 - В главе 4 после табл. 4.1 следует табл. 3.6, а затем табл. 4.3, а также в табл. 4.4 в первом столбце для соответствующих моделей указаны таблицы 3.5, 3.6 и 3.7, которые отсутствуют в диссертации.
 - В автореферате в табл. 2 представлены составы комплексов для нитратов лантана и празеодима, а в заголовке указан только празеодим; на рис. 2 не приведены обозначения для празеодима.

Сделанные замечания не снижают теоретическую и практическую значимость диссертационной работы.

По своему содержанию диссертационная работа Нгуен Тхи Иен Хоа соответствует паспорту специальности 2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов в части направлений исследований «Очистка и концентрирование рудных щелоков, газообразных и твердых продуктов разложения рудных концентратов и других видов сырья». Диссертация Нгуен Тхи Иен Хоа представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные технические решения по разделению редкоземельных элементов экстракционными методами, внедрение которых в производственную практику внесет значительный вклад в развитие редкометалльной промышленности.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям Положения о присуждении 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 кандидата наук, а ее автор **Нгуен Тхи Иен Хоа** заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
лаборатории аналитической химии и методов
разделения федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской
академии наук

Белова Вера Васильевна

30.01.2023

Контактные данные: ИОНХ РАН, Москва, Ленинский проспект 31,
тел. 495-955-4834

Подпись в.н.с. ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН Беловой В.В. удостоверяю:



В.В. Белова
М.В.