

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

Актуальность темы и практическая значимость. Диссертационная работа Нгуен Тхи Иен Хоа, посвященная исследованию экстракционного выделения и разделения редкоземельных элементов (РЗЭ) синергетными смесями на основе четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) и трибутилфосфата (ТБФ), имеет важную практическую направленность на создание эффективных и безопасных технологий получения индивидуальных соединений редкоземельных элементов. Сегодня редкоземельные элементы используются во многих отраслях промышленности, а неуклонный рост высокотехнологичной продукции ведет к востребованности и РЗЭ. К сожалению, на сегодня в Российской Федерации практически полностью отсутствует производство индивидуальных РЗЭ, а их суммарные концентраты, в основном, поступают на экспорт. Таким образом, актуальность и практическая значимость данной работы, направленной на разработку ресурсосберегающих, экономически рентабельных производств РЗЭ, не вызывает сомнений.

Цель работы заключается в определении химии синергетной экстракции редкоземельных элементов легкой группы смесями нитрата метилтри-н-октиламмония с три-н-бутилфосфатом, а также условий для экстракционного разделения групповых концентратов на индивидуальные элементы из нитратных растворов с низкой концентрацией азотной кислоты. Для достижения указанной цели были сформулированы следующие **задачи**:

- изучить химию 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 (ЛРЗЭ) определить области проявления синергетной экстракции смесями ТОМАН-ТБФ, составы синергетных смесей и экстрагируемых синергетных комплексов;

- определить условия для разделения ближайших пар ЛРЗЭ 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 и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, методической части, трех экспериментальных глав, заключения, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 143 страницах печатного текста без приложения, содержит 37 рисунков и 26 таблиц, без приложения. Список литературы включает 128 наименований. Приложение включает 24 таблицы на 24 страницах.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель, научная новизна и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту, информация о достоверности результатов и апробации работы.

В обзоре литературы представлен анализ опубликованных данных, отражающих состояние РЗЭ в нитратных водных растворах. Рассмотрена

химия экстракции нитратов РЗЭ из нитратных растворов нейтральными фосфорорганическими соединениями (НФОС), в том числе ТБФ, нитратами ЧАО, бинарными экстрагентами на основе солей ЧАО (ЧАС), синергетными смесями ЧАС-НФОС, в том числе ТОМАН-ТБФ, современные варианты технологических схем разделения РЗЭ на группы и индивидуальные элементы в экстракционных системах с ЧАС.

В методической части приведены исходные вещества и реактивы, методики проведения экспериментов, методы определения РЗЭ водных растворах (комплексометрия, спектрофотометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), и экстрагентов в органической фазе (потенциометрия с ионселективными электродами, химический элементный анализ). Описаны основы метода математического моделирования изотерм экстракции с использованием программного комплекса EXTREQ-2. Использование перечисленных инструментальных и программных средств позволило автору получить экспериментальные данные, **достоверность** которых подтверждена сходимостью результатов.

В третьей главе представлены результаты по экстракции La, Ce(III), Pr и Nd из низкокислотных нитратных растворов 1,0 М изомолярными смесями ТОМАН-ТБФ в толуоле. Определена химия экстракции в данных условиях.

В четвертой главе приведены данные математического моделирования экспериментально полученных изотерм экстракции La, Pr и Nd с использованием программного комплекса EXTREQ-2. Изотермы экстракции получены для синергетной смеси 0,3М ТОМАН-0,7 М ТБФ в толуоле при $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Моделирование проводилось как в приближении образования стехиометрических комплексов (с целочисленными значениями сольватных чисел), так и в приближении образования нестехиометрических комплексов (усреднение по ансамблю стехиометрических комплексов). По результатам моделирования определены константы экстракции и составы комплексов.

В пятой главе представлены результаты по разделению ЛРЗЭ на индивидуальные элементы из нитратных низкокислотных растворов смесями

ТОМАН–ТБФ с использованием лабораторного 60-ти ступенчатого каскада на основе делительных воронок. При не полном выводе каскада на стационарный режим получены 83% лантановый и 91% празеодим-неодимовый (дидимовый) концентраты, что показывает эффективность применения синергетных смесей ТОМАН-ТБФ для разделения РЗЭ легкой группы из низкокислотных нитратных растворов.

Научная новизна заключается в получении новых данных о составе синергетных комплексов РЗЭ в смеси ТОМАН-ТБФ и проверке полученных данных на лабораторном каскаде. Установлены следующие закономерности:

- химия синергетной экстракции нитратов La, Ce(III), Pr и Nd смесями ТОМАН-ТБФ из нитратных растворов с низкой концентрацией азотной кислоты определяется образованием смешанных синергетных комплексов состава $(R_4N)_n[Ln(NO_3)_{3+n} \cdot m(R'O)_3PO]$, где $n=1-4$, $m=1-6$, в зависимости от мольного соотношения Ln:ТОМАН:ТБФ;

- 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.

Достоверность и степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, базируются на полученных воспроизводимых экспериментальных результатах и сопоставлением с опубликованными работами и положениями теории жидкостной экстракции.

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 полностью отражает содержание диссертации.

В ходе ознакомления с диссертационной работой возникли следующие **вопросы и замечания:**

1. Для удобства восприятия различных единиц значение логарифмических функций лучше выражать через отдельные обозначения. Так, в тексте не всегда понятно, где “ S_{Ln} ” обозначает просто отношение коэффициентов распределения, а где логарифм этого отношения. В частности, в результатах работы (Глава 3) непонятно о какой из этих величин идет речь.

2. Почему в уравнении для константы экстракции (уравнение 2.7) не участвует концентрация нитрат-аниона, который входит в уравнение реакции (уравнение 2.6)? Тем более, что существование эффекта «высаливания» при росте концентрации нитрат-аниона в водном растворе хорошо известен, т.е. концентрация нитрат-аниона будет сильно влиять на концентрационную константу экстракции. Следует отдельно пояснить по какой модели рассчитывается коэффициент активности отдельных компонентов, тем более в растворах с высокой ионной силой.

3. Как подтверждали достижения равновесия в экстракционных системах?

4. В главах 3 и 4 также указывается на расхождение в изменении количества молекул ТБФ в составе синергетных комплексов La и Pr. Так, в Главе 3 указано, что для Pr это количество больше, по сравнению с La, а результаты моделирования, приведенные в Главе 4 указывают на противоположную тенденцию. С чем это связано?

5. В чем может быть причина различия в составах синергетных комплексов, определенных экспериментально и оцененных посредством математической аппроксимации изотермы экстракции? Так, для лантана в разделе 3.1 описаны комплексы, в которых количество молекул ТБФ составляет от 1 до 4, а в разделе 4.1 наилучшее описание достигается при использовании синергетных комплексов, в составе которых присутствует от 6 до 14 молекул ТБФ.

6. На рисунке 5.3 наблюдается довольно сильный разброс коэффициентов распределения. Какая погрешность определения данного параметра?

7. Не очень понятно изменение состава и органической фазы, и концентрации азотной кислоты при переходе от одного состава концентрата к другому в Главе 5. Просьба пояснить выбор условий исследования.

8. Желательно на графиках сохранять одинаковыми маркеры (форма, цвет) для обозначения одних и тех же величин (зависимость для ТБФ, ТОМАН и т.д.).

9. Почему в тексте используются термины РЗЭ и РЗМ? В чем различие?

10. Есть замечания по оформлению диссертации. В частности, в списке литературы фамилии авторов в некоторых местах указаны с маленькой буквы, по-разному оформлен сам список литературы, список сокращений оформлен не в алфавитном порядке и др. В тексте автореферата некоторые графики нечитаемые (нет обозначений величин) и др.

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 редкометальной 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.

Петров Владимир Геннадиевич,
к.х.н., доцент кафедры радиохимии
химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова
Тел. +7-916-322-1713
vladimir.g.petrov@gmail.com

851

01.02.2023

Личную подпись
ЗАВЕРЯЮ:
Нач. отдела дел
химического фак

Паланская

