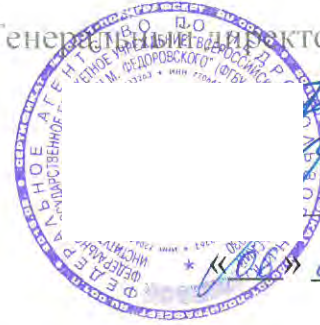


«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор ФГБУ «ВИМС»



О.В. Казанов

сентября 2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского» (ФГБУ «ВИМС») на диссертацию Сафиулиной Алфии Минеровны на тему «Экстракция f-элементов олигодентатными фосфорорганическими соединениями», представленную к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 2.6.8 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертационная работа Сафиулиной Алфии Минеровны на тему «Экстракция f-элементов олигодентатными фосфорорганическими соединениями», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 2.6.8 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов, выполнена в Акционерном Обществе «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара».

Диссертация изложена на 352 страницах машинописного текста и состоит из оглавления, введения, трех глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, состоящего из 307 источников. В работе содержится 108 рисунков, 69 таблиц и одно приложение.

1. Актуальность диссертационной работы

Актуальность исследования обусловлена необходимостью развития технологии редких элементов (РЭ), а также быстрого наращивания производства редкоземельных элементов (РЗЭ) среднетяжелой группы из отечественного минерального сырья. В настоящее время экстракционные и сорбционные технологии с использованием фосфорсодержащих соединений, традиционно применяемых в технологии экстракционного выделения и

разделения РЗЭ, не решают полностью проблему гидрометаллургического производства РЗЭ из минерального сырья и техногенных отходов. Поэтому поиск новых эффективных и селективных экстрагентов для решения задач производства РЗЭ имеет большую научную ценность и практическую актуальность. Полидентатные фосфорсодержащие соединения наиболее важны для выделения и концентрирования лантаноидов и актиноидов из растворов гидрометаллургической переработки минерального сырья и техногенных отходов. Поиск оптимального дизайна структуры молекулы экстрагента с изменением природы заместителей у атома фосфора, а также трансформацией мостика, соединяющего координирующие центры, востребован в современной технологии производства РЭ при создании новых высокоэффективных и селективных экстрагентов.

2. Общая характеристика работы, степень обоснованности защищаемых положений и научных выводов

Цель исследования, поставленная в работе, направлена 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.

Фактическим материалом для написания работы послужил обширный опыт автора в области исследований влияния структур на эффективные и селективные свойства оригинальных экстрагентов, а также и в экспериментальном моделировании работы противоточного экстракционного каскада. В работе изучено три класса фосфорорганических соединений: фосфорилмочевины, фосфорилкетоны и кислотные фосфорилподанды. При изучении экстракционных свойств фосфорорганических соединений Сафиулиной А.М. используется 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. Для установления состава экстрагируемых соединений использовались метод сдвига экстракционного равновесия, а также метод квантово-химического моделирования структур и состава экстрагируемых комплексов. Метод изменения объемов фаз использовался для получения изотерм экстракции в многокомпонентных растворах. Для получения

сведений о распределении элементов по ступеням разделительного экстракционного каскада использовался метод экспериментального моделирования противоточного и полупротивоточного каскада.

Личный вклад автора заключался в постановке задачи, планировании комплекса исследований, в разработке и выполнении эксперимента, аналитическом контроле f-элементов различными методами, а также в обсуждении полученных результатов и подготовке и оформлении к публикации материалов представленной работы.

Во введении сформулированы актуальность исследования, цель и задачи, научная новизна, практическая и теоретическая значимости работы, представлены основные положения, выносимые автором на защиту. Здесь же приведены информация о фактическом материале и личном вкладе автора, краткое упоминание методов исследований, сведения об апробации работы на мероприятиях различного уровня и имеющихся публикациях.

В первой главе автором кратко сформулирована научная проблема дизайна новых высокоэффективных олигодентатных фосфорилированных экстрагентов, в целом постановка проблемы отвечает заявленной цели исследования. Кроме того, первая глава посвящена установлению экстракционных свойств фосфорилмочевин по отношению к актиноидам и лантаноидам. Полученные данные показывают, что N-диорганилфосфорилированные мочевины являются высокоэффективными экстрагентами 4f- и 5f-элементов с достаточно высокой селективностью. Проведенный комплекс исследований позволяет сделать вывод о перспективности применения N-фосфорилированных мочевин и структурно близких соединений для экстракционного концентрирования актиноидов и лантаноидов из азотнокислых растворов и решения различных технологических и аналитических задач.

Вторая глава посвящена исследованию экстракционных свойств фосфорилкетонов по отношению к актиноидам и лантаноидам из азотнокислых сред. Описанные в главе 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 актиноиды, в частности уран (VI) и торий (IV), остаются в водной фазе. Продемонстрирована возможность использования 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она для эффективного

извлечения ценных компонентов (циркония, скандия и суммарного концентрата нитратов тяжелых РЗЭ) из растворов вскрытия эвдиалита в рамках одной технологической стадии экстракционного процесса. В рамках одного единого экстракционного аппаратурно-технологического решения возможно получение суммарного концентрата оксидов тяжелых лантаноидов, циркония и скандия. Уран и торий при этом концентрируются в водной фазе. Кроме того, проведена апробация в укрупненном масштабе выделения коллективного концентрата нитратов редкоземельных металлов из раствора вскрытия фосфогипса с применением 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она. Этот экстрагент является более эффективным, чем трибутилфосфат и триоктилфосфиноксид. Этот реагент может быть успешно применен для экстракционной переработки минерального и техногенного сырья с возможностью извлекать и концентрировать РЗЭ и отделять их от сопутствующих примесей, в частности, от радиоактивных урана и тория.

Третья глава посвящена исследованию экстракционной способности фосфорилподандов по отношению к f-элементам. Исследованы факторы, влияющие на комплексообразующую и экстракционную способность фосфорилированных кислотных подандов в отношении к актиноидам и лантаноидам. Рассмотрено влияние природы и длины линкера, разделяющего координационные центры. Установлено, что для фосфорилподандов – диэтиленгликолевая $-(OCH_2CH_2)_2O$ – цепочка является оптимальным линкером. Показано, что увеличение длины углеродной цепочки в заместителях у атома фосфора и в арильной части молекулы фосфорилподанда приводит к росту эффективности экстракции актиноидов. Исследована экстракция f-элементов стехиометрической бинарной смесью кислотных фосфорилподандов и четвертичных аммониевых оснований из растворов вскрытия рудного эвдиалитового концентрата. При использовании этой смеси уран, торий, цирконий, гафний, скандий и титан извлекаются из раствора вскрытия рудного эвдиалитового концентрата количественно, при этом редкоземельные элементы концентрируются в рафинате.

В заключении сформулированы основные результаты проведенного исследования.

Данные, приведенные во всех трех главах, позволяют сформулировать и обосновать **первые три защищаемых положения**, постулирующих закономерности экстракции актиноидов и лантаноидов тремя классами фосфорорганических соединений: фосфорилмочевинами, фосфорилкетонами и кислотными фосфорилподандами.

На основе материалов, описанных в трех главах, автор обосновывает **четвертое защищаемое положение**, постулирующее состав экстрагируемых комплексных соединений f-элементов с N-диорганилфосфорилированными мочевидами, фосфорилкетонами и фосфорилированными кислотными подандами и определение механизма комплексообразования в органической фазе.

На основе материалов, изложенных во второй главе, автор обосновывает **пятое и шестое защищаемые положения**, связанные с условиями получения коллективного концентрата РЗЭ при использовании 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она из растворов вскрытия эвдиалитового концентрата и фосфогипса.

Седьмое защищаемое положение, связанное с получением коллективного концентрата оксидов РЗЭ из эвдиалитового концентрата при использовании стехиометрической бинарной смеси фосфорилированного кислотного поданда – 1,5-бис[2(гидроксиэтоксифосфорил)-4-этилфенокси]-3-оксапентана и нитрата метилтриоктиламмония, автор обосновывает материалом, изложенным в третьей главе.

Все защищаемые положения надежно аргументированы и подтверждены представительным фактическим материалом.

Обоснованность научных выводов диссертанта обеспечивается большим объемом аналитических данных, комплексностью подхода и детальностью проведенных исследований.

3. Научная новизна и достоверность результатов работы, апробация работы

Научная новизна работы заключается в следующем. Впервые исследованы экстракционные свойства трех классов олигодентатных фосфорорганических соединений: фосфорилмочевин, фосфорилкетонов и кислотных фосфорилподандов по отношению к f-элементам. Впервые систематически изучено влияние природы заместителей у атома фосфора и структуры линкера перечисленных экстрагентов, обеспечивающих высокую комплексообразующую и экстракционную способность к актиноидам и лантаноидам. Установлены структуры экстрагентов перечисленных классов, проявляющие лучшие экстракционные свойства f-элементов. Впервые комплексом физико-химических методов изучены и описаны структурные особенности комплексообразования в экстрагированных соединениях. Впервые исследованы экстрагированные комплексы f-элементов с

экстрагентами из трех изученных классов фосфорорганических соединений различными физико-химическими методами. Показано, что N-диорганилфосфорилированные мочевины обладают бидентатной координацией для блока f-элементов; фосфорилкетоны преимущественно координируются к актиноидам монодентатно, а к лантаноидам – моно- и бидентатно; фосфорилированные кислотные поданды образуют внутрикомплексные соли с катионами f-элементов. Исследована экстракция f-элементов стехиометрическими бинарными смесями кислотных фосфорилподандов и четвертичных аммониевых солей.

Степень достоверности результатов проведенных исследований и апробация работы. Достоверность полученных результатов определяется выбором современных методов контроля при распределении элементов в гетерогенных фазах в экстракционных процессах, а также при изучении состава экстрагируемых комплексов. Данные, полученные автором, были представлены на многочисленных совещаниях и конференциях различного уровня. Все основные научные выводы, которые легли в основу защищаемых положений, отражены в материалах опубликованных автором статей и тезисов научных докладов. По теме диссертации автором опубликовано 62 печатных работы, в том числе 41 статья в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК РФ, 37 статьи в журналах, входящих в базы данных научного цитирования Web of Science и Scopus.

4. Практическая значимость работы

Результаты исследований имеют важное практическое значение, поскольку дополняют экспериментальную базу исследований экстракционных свойств в зависимости от строения экстрагента для дальнейшего прогнозирования его экстракционной способности. Выявлены условия эффективного экстракционного извлечения и разделения редких элементов из растворов вскрытия эвдиалитового концентрата и фосфогипса при использовании олигодентатных экстрагентов классов фосфорилмочевин, фосфорилкетонов и фосфорилированных кислотных подандов. Результаты, полученные и интерпретированные Сафиулиной А.М. в диссертационной работе, легли в основу многочисленных научно-исследовательских работ, выполненных в разных организациях.

5. Рекомендации по использованию результатов работы

Результаты исследования можно использовать для решения фундаментальных и практических задач. При фундаментальных исследованиях для поиска оптимального дизайна структуры молекулы экстрагента, обладающего эффективными и селективными свойствами по отношению к редким металлам. Практическим аспектом исследования является возможность использования олигодентатных экстрагентов классов фосфорилмочевин, фосфлорилкетонов и кислотных фосфорилированных подандов для эффективного извлечения ценных целевых компонентов (актиноидов, циркония, скандия и коллективного концентрата РЗЭ) из растворов ОЯТ, а также из растворов вскрытия рудного эвдиалитового концентрата и фосфогипса в рамках одной технологической стадии экстракционного процесса. Полученные результаты могут быть рекомендованы для разработки новой промышленной технологии производства редких и редкоземельных металлов из минерального и техногенного сырья, в частности, при комплексной переработке сырья Ловозерского щелочного массива, а также при обращении с радиоактивными отходами и при переработке ОЯТ.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в образовательном процессе при подготовке специалистов по направлениям в области химической технологии и физической химии.

Предложенные диссертантом методология и технические приемы могут найти практическое применение на таких предприятиях как Акционерное Общество «Соликамский магниевый завод», Федеральное государственное унитарное предприятие «Производственное Объединение «Маяк», Акционерное Общество «Сибирский химический комбинат», Филиал «Воскресенские минеральные удобрения» акционерного общества «Объединенной Химической Компании «Уралхим», а также научно-исследовательских институтах: Институт химической технологии и минерального сырья имени И.В.Тананаева Российской академии наук, Акционерное Общество «Гиредмет», Акционерное Общество «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А.Бочвара», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» и Федеральное государственное бюджетное

образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

6. Оформление работы, соответствие автореферата основным положениям диссертации

Диссертационная работа написана грамотным языком, хорошо проиллюстрирована 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.**

7. Вопросы и замечания к диссертационной работе и автореферату

1. В автореферате на странице 8 в тексте указывается образование комплекса с одной молекулой ацетонитрила со ссылкой на рисунок 9, в то время как на рисунке молекула ацетонитрила не отображена.
2. Возможно стоило бы в работу добавить в качестве приложения детальное описание синтезированных комплексов.
3. К сожалению, исследования экстракционных систем на основе новых лигандов ограничены достаточно узким кругом используемых растворителей: хлороформом и 1,2-дихлорэтаном. Эти растворители в целом представляются недостаточно технологичными при промышленном применении экстракционных систем вследствие высокой летучести. Возможно целесообразно было бы рассмотреть более широкий ряд растворителей.
4. Возможна ли экстраполяция результатов расчета комплексов, полученных на катионах уранила, тория и неодима, для других металлов, относящихся к группе f-элементов?
5. Какой объем раствора после вскрытия фосфогипса был переработан в укрупненном масштабе для извлечения РЗЭ с использованием экстрагента 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она?

6. На какой стадии находится разработка синтеза фосфорсодержащих экстрагентов, применяемых в исследованиях? Есть ли промышленные технологии?

7. В работе встречаются отдельные опечатки и стилистически недостаточно выверенные фразы.

Несмотря на отмеченные недостатки, представленная диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне. Защищаемые положения диссертанта сформулированы вполне конкретно и убедительно подтверждаются результатами проведённых исследований. Имеющиеся к диссертационной работе замечания носят, в основном, рекомендательный характер.

8. Заключение по диссертации

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 развития производства редких металлов и усовершенствования схем переработки минерального природного и техногенного сырья, 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.

Отзыв подготовлен заведующим технологическим отделом Федерального государственного бюджетного учреждения «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского» (ФГБУ «ВИМС») кандидатом химических наук Ануфриевой Светланой Ивановной и главным научным сотрудником, советником генерального директора по технологии, доктором технических наук, профессором Курковым Александром Васильевичем.


Отзыв на диссертацию обсужден и утвержден на заседании технологической секции Ученого Совета ФГБУ «ВИМС» (протокол № 2 от 02 сентября 2024 г.).

Заведующий технологическим
отделом Федерального государственного
бюджетного учреждения «Всероссийский
научно-исследовательский институт
минерального сырья им. Н.М. Федоровского»,
кандидат химических наук



Ануфриева Светлана Ивановна

Главный научный сотрудник технологического
отдела, советник генерального директора
по технологии Федерального государственного
бюджетного учреждения «Всероссийский
научно-исследовательский институт
минерального сырья им. Н.М. Федоровского»,
доктор технических наук, профессор



Курков Александр Васильевич

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского» (ФГБУ «ВИМС»).

Почтовый адрес: 119017, Москва, Старомонетный пер., д.31. ФГБУ «ВИМС»

Рабочий телефон: +7(495) 950-35-85

e-mail: technology@vims-geo.ru