

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе и инновациям
федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Кубанский государственный университет»

Шарафан Михаил Владимирович



» 10.01.2026 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации 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. Выделение и использование редкоземельных элементов (РЗЭ) актуально из-за их ключевой роли в высокотехнологичных отраслях. РЗЭ часто рассеяны в земной коре, их концентрация в руде обычно не превышает 100 г на тонну. Это делает рентабельную добычу возможной только попутно при разработке других месторождений. Сходные химические свойства РЗЭ затрудняют их разделение и очистку, что требует дорогостоящих и энергоёмких процессов.

В промышленных техногенных отходах, в частности в фосфогипсе — побочном продукте производства экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) путём сернокислотного разложения хибинских апатитов, присутствуют редкоземельные элементы (РЗЭ) и стронций. Их массовая доля составляет 1–2 % для каждой группы элементов. В связи с этим актуальной задачей становится разработка новых, перспективных методов извлечения редкоземельных элементов из отходов производства экстракционной фосфорной кислоты.

Использование кристаллической матрицы $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, которая изоструктурна $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, с целью соосаждения соединений РЗЭ может быть более перспективным и носит научный и практический интерес, так как растворимость $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ на порядок ниже, чем у $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Диссертационная работа посвящена исследованию взаимодействия сульфатов стронция и двойных сульфатов калия и РЗЭ с целью получения малорастворимых твердых растворов и их последующего разделения.

Научная новизна работы заключается в следующем.

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 получения 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^+ .

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 трех 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.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, отражены ее научная новизна и теоретическая и практическая значимость. Сформулированы цели и задачи исследования.

В первой главе проведен анализ литературных данных по некоторым физико-химическим свойствам соединений CaSO_4 , SrSO_4 , $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Рассмотрены варианты взаимодействия 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, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$ и результаты построения фазовых диаграмм безводных сульфатных систем $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$

Во второй главе представлены методики синтеза исходных соединений $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и методики сокристаллизации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре, а также при повышенных температурах. Также рассмотрена сокристаллизация $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в отсутствие ионов калия при комнатной температуре.

В третьей главе приводится обобщение полученных сведений 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. Представлены дифрактограммы 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 различных температурах.

Установлено, что при комнатной температуре образуется широкая область твердых растворов на основе тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. При

повышении температуры до 300 – 350°C происходит трансформация структуры твердого раствора в твердый раствор на основе моноклинной обезвоженной модификации SrSO₄. При повышении температуры свыше 400°C происходит полное разложение твердых растворов с разделением на KNd(SO₄)₂ и SrSO₄, что дает возможность разделять данные соединения. При дальнейшем нагревании взаимодействия не обнаружено.

Также предложена схема фазовых превращений в процессе нагревания KNd(SO₄)₂·H₂O и его безводных модификаций вплоть до температуры его разложения.

В четвертой главе 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.

Диссертант достаточно успешно ответил на заданные ему вопросы, продемонстрировав хорошее владение материалом диссертации и современным уровнем развития научных исследований в данной области.

Вместе с тем, по содержанию работы были сделаны следующие замечания:

В практической значимости диссертации указано, что результаты исследования могут использоваться для выделения концентратов неодима. Однако предполагаемое содержание неодима в концентрате и степень его извлечения из стоков не исследованы.

В цели работы заявлено установление связи реакционной способности реагентов с их строением, однако данных по исследованию кинетики процессов в диссертации не приведено.

Каким образом в продуктах реакции оказался SrCl₂·0.5H₂O, если осаждение ведётся в сернокислой среде? Не является ли это опечаткой?

Чем объясняется сильное отклонение реального состава от теоретического для образцов 3 и 4 (20% → 14.9%, 30% → 21.8%)? С чем связано, что при 10% KNd(SO₄)₂·H₂O состав близок к теоретическому, а при 20–30% наблюдается резкое

расхождение? В тексте сказано: «из-за высокой растворимости $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ », но это не объясняет немонотонность.

Корректно ли утверждать, что твёрдый раствор существует «в пределах 100-20 мол.% $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ », если при 100% — это индивидуальное соединение?

Почему для тригональных фаз не указан параметр b , и как согласуется нумерация «Твёрдых растворов №№1–10» с номерами образцов в Таблицах и на дифрактограммах?

Чем объясняется невозможность определить параметры ячеек твёрдых растворов при 320 °С? Это связано с аморфизацией, малым размером ОКР или искажениями решётки?

Каким образом при комнатной температуре без нагрева фиксируется фаза $\text{SrSO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$? Является ли она результатом частичной дегидратации в эксикаторе или в процессе съёмки? Или это стабильная фаза в данных условиях?

Утверждается, что твёрдые растворы разрушаются в жидкой фазе за несколько дней с образованием $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Проводился ли количественный контроль состава раствора и осадка во времени? Не происходит ли при этом частичного окисления или гидролиза?

К сожалению, текст диссертации и автореферата содержит довольно много «обидных» опечаток и неточных формулировок.

Несмотря на сделанные замечания, 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 $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ – 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».

Диссертация и доклад заслушаны и обсуждены на заседании кафедры общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» 27 февраля 2026 года, протокол № 7.

Отзыв составил профессор кафедры общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии, доктор химических наук, профессор _____ Буков Николай Николаевич

«06» _____ 2026 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет»

Адрес: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149

Телефон: +7 (861) 219-95-02,

E-mail: rector@kubsu.ru

Я, Буков Николай Николаевич, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Буков Николай Николаевич