

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертацию и автореферат
Папковой Марии Владимировны
«Сорбционное извлечение редкоземельных металлов из экстракционной фосфорной кислоты»,
представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальности 05.17.01 – «Технология неорганических веществ»

Россия занимает второе место в мире после КНР по запасам редкоземельных элементов (РЗЭ), обладающих уникальными свойствами, благодаря которым редкоземельные металлы (РЗМ) используются в сфере высоких научноемких технологий. Характерно, что все российские редкоземельные запасы входят в состав комплексных месторождений, при переработке руд которых, РЗМ не извлекаются. Поэтому стратегически важным является создание условий для интенсивного развития современных технологий получения и разделения РЗЭ.

Рецензируемая работа посвящена исследованию ионообменной сорбции РЗМ и разработке способа извлечения РЗЭ из производственных фосфорнокислых растворов с использованием катионообменных смол. Применение ионообменных смол позволяет решать задачи концентрирования и разделения лантаноидов от элементов, которые обычно сопровождают РЗМ в минеральном сырье.

Ранее метод ионного обмена являлся лишь дополнением к экстракционным способам для получения индивидуальных РЗЭ высокой степени чистоты, но появление новых ионитов с улучшенными ионообменными свойствами определило их эффективное использование для извлечения РЗМ из сложных по составу кислых растворов.

Объектом исследования в представленной работе являются содержащие РЗМ производственные растворы ЭФК российских предприятий ОАО «Аммофос» и ОАО «Балаковские минеральные удобрения», перерабатывающие апатитовый концентрат на фосфорные минеральные удобрения.

При этом остается нерешенной задача попутного извлечения РЗМ из фосфорнокислых технологических растворов, пониманию актуальности которой и возможному ее технологическому решению посвящена диссертация М.В. Папковой.

Научная новизна работы

Получены новые данные о распределении лантаноидов, алюминия и железа в фосфорнокислых растворах между водной и твердой фазой различных катионообменных смол: КУ-2; ZG D 840, 850, 860; Purolite C100E, Lewatit S1567.

Установлен слабовыраженный эффект в периодичном изменении свойств РЗЭ, позволяющих разбивать ряд лантаноидов на «тетрады».

Практическая значимость определяется

- разработкой технических решений извлечения РЗМ из технологических растворов фосфорной кислоты, включающих использование ионита Hydrolite ZG D850 для предварительной очистки кислых растворов от кальция и проведение основного процесса сорбции РЗЭ на катионите КУ-2;

- предложением использования в качестве селективного десорбента растворов нитрата аммония концентрацией 300 г/л;

- разработкой технологической схемы сорбционного извлечения РЗЭ из растворов ЭФК с получением концентрата, содержащего до 91,4 % РЗМ.

Работа изложена на 113 страницах машинописного текста, содержит введение, литературный обзор, описание объекта и методик исследования, описание и интерпретацию экспериментальных результатов, выводы, заключение и библиографический список. В работе приведены 39 таблицы, 35 рисунка; список литературы содержит 132 наименования. Материалы исследований отражены в 12 публикациях, четыре из которых опубликованы в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Материалы работы докладывались на конференциях, включая международные.

Введение традиционно, в нем представлена общая характеристика работы.

Первая глава, так же традиционно, посвящена обзору литературы. Она содержит сведения о современном состоянии мирового рынка РЗМ, методах их извлечения и перспективах развития сорбционных технологий попутного извлечения.

Вторая глава посвящена описанию объекта и методов исследования.

Третья глава включает методику и результаты экспериментального исследования сорбции РЗМ из модельных растворов фосфорной кислоты и производственных растворов ЭФК в статических и динамических режимах с использованием различных ионообменных смол, и процесса десорбции различными химическими агентами.

В четвертой главе представлены материальный баланс и технологическая схема сорбционного извлечения РЗЭ из растворов ЭФК.

В целом, диссертация производит положительное впечатление. Исследование посвящено актуальной проблеме, логично построено, содержит большой экспериментальный материал и обоснованные заключения. Содержание автореферата соответствует основным положениям и выводам диссертации.

Вместе с тем, по содержанию работы сделаны следующие замечания:

1. Отсутствует исчерпывающая характеристика объекта исследования, глава «Объекты и методы исследования» проработана не достаточно тщательно. В частности, в диссертации не представлены полные анионные и катионные составы растворов ЭФК (табл. 2.3 диссертации, табл. 1 автореферата), в том числе содержание примесных компонентов, концентрация которых на несколько порядков может превышать количество РЗЭ, не указан концентрационный диапазон изучаемых компонентов модельных растворов (табл. 3.3. диссертации) и т.д.

2. В тексте диссертации приводится общеизвестная информация, как то, формулы и названия оксидов РЗЭ, минеральных кислот (стр. 25, табл. 2.1; стр. 26, табл. 2.2). Например, не ясно, с какой целью автор описывает принцип работы прибора масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой.

3. Не совсем корректно говорить о находящимся в «постоянном динамическом изменении состава образующихся соединений» РЗЭ в растворах фосфорной кислоты (стр. 41 диссертации), так как исследования проводятся с определенным фосфорнокислым объектом, имеющим постоянный для данного типа фосфорной кислоты состав и концентрации присутствующих компонентов, в том числе и РЗЭ.

У автора отсутствует определённое представление об ионных формах РЗЭ в фосфорнокислых растворах. Ссылаясь на [115], диссертант указывает на существование нейтральных соединений ортофосфатов и анионных комплексов лантаноидов в фосфорнокислых растворах. Однако, растворимость ортофосфатов РЗЭ, несоизмеримо меньше, нежели существующая концентрация лантаноидов в растворах фосфорных кислот, а анионные комплексы не могут извлекаться катионитом КУ-2.

Для понимания специфики изучаемого объекта (например, объяснения различия зависимостей $\lg D$ от атомного номера из модельных и производственных растворов фосфорной кислоты, 4 абзац, стр. 5 автореферата) автору следовало провести необходимые расчеты количественной оценки ионных форм РЗЭ, присутствующих в растворах фосфорной кислоты заданной концентрации, тщательно проанализировать литературу, в том числе современную зарубежную, и сделать выводы об ионных формах извлекаемых лантаноидов, определяющих тип и особенности используемых ионообменных смол.

4. Прочность комплексных соединений РЗМ, в том числе с фосфорной кислотой, никак не зависит от ее концентрации (в отличие от количества), являясь индивидуальной характеристикой вещества, пропорциональной константе устойчивости комплекса (стр. 56 диссертации).

5. Экспериментальные результаты повышения коэффициента распределения всех изучаемых РЗЭ (рис. 3.4, 3.5, 3.6 диссертации) с увеличением температуры автор объясняет небольшим тепловым эффектом диффузионных ионообменных процессов без проведенных расчетов или ссылки на литературу и никаким образом не комментирует общеизвестный факт понижения растворимости фосфатов РЗМ с увеличением температуры.

6. Диссидентом установлена сорбция фосфорной кислоты катионитом КУ-2, значительно превышающая значение статической обменной емкости (рис. 3.8, стр. 49-50 диссертации). Не понятно, в ходе сорбционного извлечения РЗМ будут ли изменяться свойства целевого продукта – ЭФК, например, по содержанию P_2O_5 , и если будут изменяться, то какие меры предусматриваются для их устранения?

7. Автору следовало бы привести технико-экономическую оценку разрабатываемой сорбционной технологии, определяющей эффективность и целесообразность ее внедрения.

Несмотря на возникшие замечания, рецензируемая диссертационная работа представляется завершенным научным исследованием по объему, актуальности, практической значимости, научной новизне и обоснованности технологических решений. Результаты диссертации рекомендованы к использованию на производстве ОАО «Балаковские минеральные удобрения».

Диссертация соответствует требованиям Постановления правительства РФ от 24.09.2013 № 842 «О порядке присуждения учёных степеней» и паспорту специальности, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Заведующая кафедрой
общей и физической химии
Санкт-Петербургского горного
университета,
доктор технических наук,
доцент

20.02.2017

Черемисина Ольга Владимировна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»

199106, Санкт-Петербург, 21 линия, д. 2

ovcheremisina@yandex.ru

8(812)328-84-92



Черемисиной
за
4
2017 г.

Е.Р. Яновицкая