

УТВЕРЖДАЮ

Зам. директора ГЕОХИ РАН, д.х.н.,  
профессор, член-корр. РАН

Колотов В. П.

» февраля 2017 г.

## ОТЗЫВ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) – **ведущей организации по защите диссертационной работы Папковой М. В. «Сорбционное извлечение редкоземельных металлов из экстракционной фосфорной кислоты»**, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – (технология неорганических веществ)

Масштаб промышленного потребления редкоземельных металлов (РЗМ) является сегодня одним из критериев уровня технологического развития современных стран. Россия в последние десятилетия потеряла мощности по производству и переработке РЗМ, которые имелись в Советском Союзе, и оказалась зависимой от зарубежных экспортеров редкоземельной продукции, главным образом, Китая. В рамках задачи восстановления и даже расширения производства РЗМ из различных видов сырья попутное их извлечение из промышленной экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) является одним из перспективных технологических направлений. Только лишь одна Компания «Фосагро» производит ежегодно из апатитового сырья миллионы тонн в год экстракционной фосфорной кислоты (до 1.5 миллионов в пересчете на  $P_2O_5$ ), содержащей до 0.1% суммы редкоземельных металлов. Это определяет важность разработки рациональных технологий извлечения РЗМ из ЭФК, в том числе, с использованием сорбционных методов, к которым, в числе прочих подходов, проявляется большой интерес со стороны исследователей. В ИХТЦ

«РУСРЕДМЕТ», ГЕОХИ РАН, ИХТРЭМС КНЦ РАН и других организациях разрабатываются различные сорбционные технологии, причем в первых двух организациях эти технологии уже прошли пилотные испытания на реальных производствах. При обращении к сорбционным технологиям, в первую очередь, уделяется внимание сульфокатионитам, которые выпускаются у нас в стране, широкодоступны и дешевы, весьма устойчивы к агрессивным кислотным средам. Рациональные технологии на основе таких ионообменных смол были бы весьма востребованы, а их выбор для исследования процесса сорбционного концентрирования РЗМ из ЭФК является обоснованным. Однако, информация, связанная с возможностью использования сульфокатионитов для извлечения РЗМ из ЭФК, до сих пор остается противоречивой. Необходимы детальные исследования, которые позволили бы объективно оценить такую возможность. В связи с этим, представленная к защите диссертационная работа, в которой решались задача исследования закономерностей сорбционного извлечения редкоземельных и других элементов из реальных образцов и модельных растворов ЭФК сульфокатионитом КУ-2 с целью разработки технологической схемы попутного извлечения и получения концентрата РЗМ, является важной и актуальной.

**Научная новизна** диссертации состоит в получении новых экспериментальных данных о сорбционных свойствах комплексобразующих ионитов и сульфокатионитов по отношению к компонентам ЭФК в различных средах, в том числе, обнаружении высокой селективности иминодиацетатной смолы к кальцию по отношению ко всем другим компонентам, включая РЗМ, в высококонцентрированной фосфорной кислоте, а также обнаружении эффекта селективной десорбции РЗМ концентрированным раствором нитрата аммония из сульфокатионита, содержащего избыточные количества алюминия и железа. Использование обнаруженных автором эффектов определяет отличительные особенности предложенного ею процесса сорбционной переработки экстракционной фосфорной кислоты с использованием хелатообразующего ионита для очистки ЭФК от кальция и сильнокислотного катионита для извлечения группы РЗМ. Эти особенности также определяются сформировавшимся у автора в ходе выполнения работы представлением, что основными мешающими компонентами для сорбционного выделения редкоземельных металлов из промышленной фосфорной кислоты являются кальций, алюминий и железо. Кальций в среде ЭФК приводит к осаждению малорастворимых соединений на поверхности зерен сульфокатионита, а алюминий и железо сорбируются и накапливаются в нем, снижая эффективность сорбции РЗМ.



**Практическая значимость** диссертационной работы Папковой М.В. состоит в создании принципиальной схемы двухстадийного сорбционного извлечения редкоземельных металлов из экстракционной фосфорной кислоты, которая может служить основой для создания технологического процесса, в котором сорбент используется не для концентрирования, а для перевода целевых компонентов в другую жидкую среду, из которой они могут быть легче выделены, например, прямым осаждением.

**Достоверность результатов**, полученных в диссертации, подтверждается использованием корректных экспериментальных методик, современных инструментальных методов анализа, апробацией работы на научных конференциях и обсуждением со специалистами в ходе публикации в рецензируемых журналах.

### **Структура и объем диссертации.**

Диссертационная работа Папковой М.В. выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (ФГБОУ ВО «РХТУ») на кафедре «Технология неорганических веществ и электрохимических процессов». Диссертация состоит из введения и пяти глав, включая выводы, и списка литературы (132 наименования), изложена на 113 страницах машинописного текста, содержит 35 рисунков и 39 таблиц. Объем автореферата диссертационной работы составляет 16 страниц текста.

**Во введении** автором сформулированы актуальность, цели и задачи исследования.

**В главе 1** (обзор литературы) обобщены сведения о свойствах и применении РЗМ, потребности в соединениях РЗМ, сырьевой базе и перспективах развития их производства, методах промышленного получения из различных типов сырья. Показано, что потенциально важным источником для получения РЗМ в России является апатитовое сырье. Обоснована целесообразность его комплексной переработки с получением основного продукта, ЭФК, и попутным извлечением РЗМ. На основе анализа публикаций и патентной литературы по получению РЗМ из ЭФК и фосфогипса сделан вывод о том, что наиболее перспективным направлением является извлечение РЗМ из ЭФК на основе сорбционных технологий с использованием сульфокатионитов (КУ-2).

**Глава 2** посвящена описанию объектов исследования (ЭФК различных производств, ионообменные смолы различных типов), использованных в работе реактивов, методов проведения экспериментов и аналитических методик. Рассчитана ошибка эксперимента при определении коэффициента распределения



РЗМ и степени сорбционного извлечения РЗМ из растворов минеральных кислот с помощью сульфокатионита марки КУ-2.

**В главе 3** приведены результаты экспериментальных исследований равновесия и динамики сорбции РЗМ из ЭФК и модельных растворов катионитом КУ-2 в различных условиях. Определены равновесные характеристики процесса – коэффициенты распределения, степени извлечения, СОЕ и ДОЕ как для смеси, так и для индивидуальных РЗМ, а также для ряда примесей. Исследована сорбция компонентов смеси на ионообменниках различного типа, показано, что иминодиуксусная смола марки ZG D850 может быть использована для предварительной очистки ЭФК от мешающего компонента, кальция. Осуществлен выбор наиболее эффективного десорбирующего раствора – нитрата аммония концентрации 300 г/л и представлены результаты определения равновесных характеристик стадии десорбции.

**В главах 4 и 5** обоснована принципиальная технологическая схема сорбционного извлечения РЗМ из ЭФК, которая включает стадии очистки ЭФК от кальция на ионите ZG D850, извлечения РЗМ из раствора катионитом КУ-2, десорбции их из фазы катионита раствором нитрата аммония и осаждение карбонатов с последующей переработкой их в целевые продукты – оксиды РЗМ. На основе количественных данных, полученных в главе 3, проведены расчеты материальных балансов стадий, выбраны их рациональные режимы, рассчитано количество сорбционных колонн, обеспечивающее удовлетворительные технические и экономические характеристики. Сформулированы основные выводы из полученных результатов

К работе имеется ряд замечаний.

1. Порядок проведения работ и изложения результатов в диссертации представляется не вполне логичным, что затрудняет их понимание и оценку. Было бы правильней начать работу с раздела 3.4 («Сорбция РЗМ и других элементов из растворов фосфорной кислоты различными ионообменными смолами»). Затем следовало бы более четко обосновать необходимость очистки от кальция. В представленной же работе лишь на стр. 68, в разделе 3.5, т.е., практически в конце исследований по сорбции, указывается, что в технологической схеме будет присутствовать стадия удаления кальция с помощью катионита ZGD 80. При этом все сорбционные характеристики получены из растворов, содержавших кальций, и на них основан выбор условий процессов сорбции и десорбции в предлагаемой технологической схеме.



2. Полученные в работе равновесные характеристики стадий сорбции и десорбции не характеризуют эти процессы как эффективные. Тем не менее, автор считает возможным использовать их для создания технологического процесса, однако формулирует технические решения, лежащие в его основе, лишь в заключительных разделах работы. Это чрезвычайно затрудняет восприятие работы. Коэффициенты распределения целевых компонентов имеют значения порядка 20 и ниже. Равновесная емкость по сумме РЗМ определена на уровне 0,07 мг-экв/г. (менее 3,6% от ПОЕ). Выбранные в работе тип десорбирующего реагента и его концентрация (стр.79 диссертации, стр. 11 автореферата) обеспечивают величину коэффициента распределения, практически равную коэффициенту распределения на стадии сорбции, в жидком «концентрате» целевые компоненты не концентрируются. Как следует из существующего опыта, такие характеристики недостаточны для создания практически приемлемой ионообменной технологии. Автору следовало бы сформулировать свою концепцию, обосновывающую возможность создания технологии с такими характеристиками и перспективность проводимых исследований.

3. Предложенная в работе схема предусматривает десорбцию РЗМ раствором нитрата аммония с периодической (раз в 4 цикла) регенерацией катионита раствором хлорида натрия. Это означает, что на стадию сорбции поступает катионит в аммонийной или натриевой форме. Это приводит к загрязнению перерабатываемой фосфорной кислоты. В работе не указаны способы решения этой проблемы. Никак не обсуждается вопрос о том, что на практике, при попутном извлечении РЗМ из неупаренной ЭФК, производитель кислоты не позволит ее охлаждать. В работе не приведены экспериментальные результаты по сорбции РЗМ из горячей ЭФК. Диссертант лишь указывает на то, что температура мало влияет на сорбционную емкость сульфокатионита. Но главная проблема состоит в возможности проведения стабильных сорбционных процессов с перенасыщенными растворами. Не рассмотрен вопрос о возможности осаждения малорастворимых соединений в слое катионита при пропуске реальной ЭФК через солевую форму катионита.

4. Объяснение эффекта десорбции кальция на начальных этапах процесса сорбционной очистки ЭФК на иминодиацетатном ионите (Рис. 3.18, 3.19 в диссертации и Рис.3 в автореферате) представляется неубедительным.

5. В работе предлагается использовать каскад последовательно подключенных колонн. Автор не дает пояснений по схеме, мы можем только предположить, что она предлагает рациональный способ осуществления рассматриваемого процесса – использование последовательно соединенных колонн, из которых головная колонна работает до максимальной отработки по целевым компонентам, а последующие обеспечивают достаточную степень извлечения. В такой схеме регенерируется только полностью отработанная колонна, и расходы реагентов на



ее регенерацию, а также степень концентрирования целевых компонентов не должны зависеть от числа колонн. Тем не менее, на стр. 98-99 диссертации утверждается, что «увеличение числа колонн до 25 приводит к увеличению ф(РЗМ) лишь в ~1,1 раза, при этом возрастает расход десорбента – раствора нитрата аммония ~2 раза, что приводит к получению разбавленных растворов РЗМ и необходимости введения дополнительной стадии концентрирования РЗМ». Следовало уточнить, какая схема на самом деле предлагается автором и как рассчитывали объем регенерирующего раствора в Табл. 4.4.

6. Следовало бы дать более подробный перечень затратных статей в экономических оценках предлагаемого процесса. Для оценки экономической целесообразности и преимуществ предлагаемой автором технологии целесообразно было бы провести ее сравнение с техническими и экономическими показателями для других рассматриваемых в литературе способов извлечения РЗМ из ЭФК.

7. Указанная в диссертации величина емкости ионита ZG D850 по кальцию - 420 мг/см<sup>3</sup> (21 мг-экв/см<sup>3</sup>) (стр.67) во много раз превышает его полную обменную емкость ( $\geq 1,8$  ммоль/мл, стр. 29 диссертации). Скорее, речь идет об образовании концентрированных коллоидов в фазе ионита.

8. В тексте и таблицах диссертации обнаруживается довольно большое количество ошибок, опечаток, неточных формулировок. С полным перечнем обнаруженных опечаток диссертант ознакомлена.

Сделанные замечания, несмотря на их важность, позволяют дать положительную оценку представленной диссертационной работе.

По теме диссертации опубликовано 12 работ, в том числе **4 статьи в рецензируемых научных журналах из списка ВАК**. Структура и выполненный объем диссертационной работы, опубликованные научные статьи в основном отражают и подтверждают научные положения, рассматриваемые в данной диссертации. **Автореферат в должной мере отражает основные положения диссертации.**

### Заключение

Диссертационная работа Папковой М.В. является законченной научной работой, в которой разработаны новые технологические решения задачи попутного извлечения редкоземельных металлов из промышленной фосфорной кислоты.

Рецензируемая работа «Сорбционное извлечение редкоземельных металлов из экстракционной фосфорной кислоты» отвечает требованиям ВАК и соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 в ред. Постановления № 335 от 21.04.2016, а ее автор Папкина Мария Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 –технология неорганических веществ.

Отзыв рассмотрен и обсужден после доклада соискателя по материалам диссертационной работы на заседании лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН 28 февраля 2017 года (протокол № 1 от 28.02.2017), присутствовало 16 чел., в том числе, докторов наук - 3, кандидатов наук - 7.

Старший научный сотрудник  
лаборатории сорбционных методов  
ГЕОХИ РАН, к.х.н.



А. Н. Крачак

Старший научный сотрудник  
лаборатории сорбционных методов  
ГЕОХИ РАН, к.х.н.



А. Н. Груздева

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

119991 Москва, ул.Косыгина, д.19; [www.intranet.geokhi.ru](http://www.intranet.geokhi.ru); телефон: 7(499) 137-14-84, 7(499)137-82-65; факс: 7(495) 938-20-54; электронная почта: [director@geokhi.ru](mailto:director@geokhi.ru)