УТВЕРЖДАЮ:
Генеральный директор
АО «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ»
_____М.С. Артамонов
23.05.2019

О Т З Ы В

ведущей организации – АО «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ» о диссертационной работе и автореферате диссертации Пьяе Пьо Аунга на тему «Сорбция скандия из сернокислых растворов экстрагентосодержащими материалами», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Возросший в последние десятилетия интерес к скандию обусловлен его широким применением в ведущих отраслях техники. Он используется в металлургии магния, алюминия и железа в качестве добавки, повышающей прочность сплавов при высоких температурах, производстве лазеров, специальных покрытий, катодных материалов, катализаторов, высокотемпературной керамики, твердооксидных топливных элементов. Скандий нашел применение в ядерной промышленности.

Скандий – перспективный металл, и технологии его извлечения из различного сырья требуют использования высокого уровня технических решений, особенно это касается возвратных растворов скважинного подземного выщелачивания (СПВ) урана, в которых содержание примесей не то, что в разы, а иногда на порядки выше концентрации скандия. Поэтому создание эффективной технологии извлечения скандия из указанных растворов вызывает обоснованный интерес научной общественности. Однако проблема создания эффективной технологии извлечения скандия из сложных по составу растворов до сих пор практически не решена. Это касается как сернокислых растворов СПВ урана, так и других сырьевых источников этого в высшей степени ликвидного металла. В предложенных технологиях извлечения скандия из водных растворов доминирует сорбционная техника,

то есть использование различных ионообменников для сорбции скандия. Так, в разное время для извлечения скандия из растворов были предложены фосфорнокислые катиониты и амфолиты (ВНИИХТ, ЛТИ им. Ленсовета, УПИ, Гинцветмет), полиамфолиты (МИСиС, ВНИПИпромтехнология) и другие ионообменники. Сложность при выборе селективного сорбента для скандия состоит также в важности разработки эффективного процесса десорбции скандия с насыщенного ионита, при том, что требуется подобрать такой десорбент, чтобы остаточное содержание скандия в ионите при его повторном использовании не приводило к деформации начального участка изотермы сорбции, и при этом учитывать очень низкое содержание скандия в возвратных растворах СПВ урана. Отсутствие на рынке сорбентов, селективных к скандию при извлечении из сложного по составу многокомпонентного сырья, позволили диссертанту логично сформулировать **цель работы**, связанную с поиском сорбционных материалов, определением и оптимизацией их свойств применительно к выбранному объекту исследований. Поэтому ***актуальность*** и целесообразность темы выполненной диссертационной работы Пьяе Пьо Аунга, посвященной оценке возможности применения нового класса ионообменных материалов, а именно полистирольных импрегнатов, содержащих ди-2-этилгексил (Д2ЭГФК)- и этилгексилфосфорную кислоту (ЭГФК), а также фосфиноксид разнорадикальный (ФОР), ТВЭКСов на основе смеси фосфиноксида разнорадикального и ди-2-этилгексилфосфорной кислоты, импрегнатов на основе активированных углей и фосфиноксида разнорадикального, для извлечения скандия из сернокислых растворов применительно к возвратным растворам СПВ урана, и азотнокислых растворов, используемых при перечистке чернового концентрата скандия, не вызывает сомнений. Кроме этого, актуальность темы исследования связана с повышением комплексности переработки урансодержащего сырья за счет попутного извлечения скандия.

Диссертационная работа изложена на 135 страницах машинописного текста, состоит из шести глав и включает 63 рисунка и 32 таблицы, выводы и библиографические ссылки (155 наименований).

Представленная диссертация имеет традиционную структуру, она состоит из введения, обзора литературы **(глава 1),** отражающего современное состояние работ по извлечению скандия при комплексной переработке минерального урансодержащего сырья; описания методик проведения экспериментов и использованных методов анализа, характеристики исследованных сорбционных материалов **(глава 2)** и основной части, состоящей из четырех глав, в которых приведены основные сорбционные характеристики импрегнатов И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК, такие как влияние концентрации иона водорода на сорбцию скандия, изотермы сорбции применительно к растворам с выбранным диапазоном pH, кинетика сорбции указанными импрегнатами и динамику сорбции (все в **главе 3**), которая проведена при различных скоростях пропускания продуктивного раствора через колонку с соотношением высоты слоя смолы к диаметру, равным 8. Показано, что оптимальное значение pH находится в диапазоне pH2-5, изотерма сорбции скандия на начальном участке имеет отчетливо выпуклую форму, что свидетельствует о высокой селективности исследованных импрегнатов по отношению в катионам скандия; показано также, что время полусорбции скандия, определенное по интегральным кинетическим кривым, составило 20-30 минут, а вычисленные значения коэффициентов диффузии скандия в фазе смолы, рассчитанные с использованием времени полусорбции, свидетельствуют о протекании сорбционного процесса в диффузионной области; для установления состава сорбируемого соединения скандия импрегнатами исследовали ИК-спектры, и на основании изменений в ИК спектрах автор предположил механизм катионного обмена комплексного катиона $Sc(SO_4)^+$ с протонами Д2ЭГФК. В этой же главе 3 приведены результаты исследований по десорбции скандия с импрегнатов И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК раствором, содержащим 0,5 моль/л

NaOH и 1,0 моль/л Na_2CO_3 при скорости пропускания десорбирующего раствора, равной 1 мл/мин. и 0,64 мл/мин., что соответствует удельной скорости 12 и 18,7 об./об. ионита в час.

Такой же механизм обмена катионов скандия обоснован при помощи использования ИК-спектроскопии образцов ТВЭКСов при исследовании их сорбционных характеристик с различным содержанием экстрагентов ФОР и Д2ЭГФК в смеси (**глава 4**). Высокая селективность ТВЭКСов по отношению к скандию в сернокислых растворах характеризуется значением коэффициента распределения, который в опытах по влиянию pH на сорбцию имеет тенденцию к снижению при уменьшении pH. Показано, что при низкой концентрации серной кислоты, присущей растворам ПВ урана, закономерности сорбции, характерные для импрегната И-Д2ЭГФК, сохраняются.

Важное значение процессу сорбции уделено в опытах с сорбционным концентрированием скандия из азотнокислых растворов, используемых при перечистке чернового концентрата скандия, который может быть получен в результате переработки сернокислых растворов СПВ комплексных урановых руд (**глава 5**). Иными словами, известный чисто экстракционный процесс концентрирования скандия из азотнокислых растворов с низким содержанием скандия автор диссертации предлагает заменить на использование импрегнатов И-ФОР и активированных углей. Опыты показали, что в этих средах наибольшее значение коэффициента распределения получено при концентрации азотной кислоты, равной 1 молю/л. Изотерма сорбции скандия из азотнокислого раствора линейна и описывается уравнением Генри. Данные по скорости сорбции описываются уравнением модели псевдовторого порядка.

В этой же главе 5 автором для сорбции скандия исследованы активированные угли как более дешевая основа для практического применения, для чего изучена сорбция скандия импрегнатом не на основе сверхсшитого полистирола, а на основе активированного угля РС, при этом

получена выпуклая форма изотермы сорбции скандия, которая описывается уравнением Лэнгмюра, что безусловно характеризует этот сорбент как селективный к скандию в азотнокислых средах.

Апробация процесса извлечения скандия (**глава 6**) проведена на растворах-имитантах двух объектов: из растворов ПВ урановых руд Далматовского месторождения и растворов Брикетно-Желтухинского рений-уранового месторождения, расположенного на Русской платформе в Скопинском районе Рязанской области. Испытания проводили с использованием сверхсшитого полистирольного импрегната И-Д2ЭГФК. Показано, что извлечение скандия из первого раствора, определенное в статике контакта ионообменных фаз, не превысило 20%, и его можно повысить путем восстановления железа в потоке продуктивного раствора, содержание которого на порядок выше, чем у скандия, с использованием железного скрапа. Этот же сорбент использован для апробации процесса сорбции скандия из второго объекта. Однако поскольку продуктивный раствор Брикетно-Желтухинского рудного поля содержит наряду со скандием также рений, то автором предложено сначала на анионите сорбировать рений, а из маточника сорбции извлекать скандий на импрегнате И-Д2ЭГФК. При этом показатели сорбции (извлечение в статике за один контакт – 91,8%, емкость по скандию – 0,68 мг/г сорбента) подтвердили данные лабораторных исследований, что является основой для разработки промышленной технологии извлечения скандия с попутным извлечением рения.

В завершение представлены общие выводы по работе, список использованных источников, включающий 155 наименований.

Основными результатами диссертационной работы, отражающими **новизну исследования** и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, являются:

- впервые определены равновесные характеристики сорбции скандия импрегнатами И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК из сернокислых растворов, а также И-

ФОР из азотнокислых сред. Показано, что изотермы сорбции имеют выпуклую кривизну в области низких равновесных концентраций скандия, что определенно свидетельствует о высокой селективности этих сорбентов по отношению к комплексному катиону скандия;

- кинетическими исследованиями показано, что указанные импрегнаты, содержащие соответствующие экстрагенты, сорбируют скандий в диффузионной области;

- исследование механизма сорбции скандия, проведенное с применением ИК-спектроскопии, показало, что в основе процесса – катионный обмен комплексного катиона скандия.

Полученные автором диссертации результаты вносят существенный вклад в науку, поскольку они содержат пионерские разработки, расширяющие знания в области сорбционных и экстракционных процессов извлечения металлов применительно к системам с низкими концентрациями скандия на фоне сложного состава продуктивных растворов.

Рецензируемая работа имеет, безусловно, и **практическую значимость**, поскольку экспериментально доказано, что новые предлагаемые сорбенты-импрегнаты на основе сверхсшитого полистирола могут быть успешно использованы для извлечения скандия из технологических растворов. Так, укрупненные испытания подтвердили целесообразность использования импрегнатов для извлечения скандия их растворов СПВ урана на Далматовском месторождении, обозначены условия получения высоких результатов в процессе сорбции, в частности восстановление фонового трехвалентного железа. Отмечено, что импрегнаты можно использовать в многоцикличном процессе: при снижении содержания активного экстрагента импрегнат выводится на регенерацию, то есть на восстановление требуемого содержания экстрагента. Другой пример использования импрегнатов на основе сверхсшитого сополимера – это растворы или Брикетно-Желтухинского месторождения в Рязанской области. Экономическая эффективность реализуемого процесса будет основываться на извлечении не

только скандия, но и рения, РЗЭ и других ценных компонентов. Выданы практические рекомендации по использованию импрегната, содержащего ФОР, для очистки чернового концентрата скандия. Следует отметить, что аппаратурное оформление процесса сорбции скандия в статике представляется достаточно простым, причем в этом варианте возможна переработка на сорбции растворов, содержащих взвеси.

Выбранные методы экспериментальных исследований и использованные физико-химические методы анализа, включающие современные способы и методики анализирования индивидуальных соединений, отвечают поставленным задачам и позволяют сделать вывод о **достоверности полученных результатов и обоснованности выводов**, к которым пришел автор на основании проделанной работы. Об этом же свидетельствует большой объем экспериментальных данных, хорошей сходимостью данных, полученных в лабораторных исследованиях и на растворах-имитантах предприятий.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

Основные результаты диссертационной работы доложены на ряде научных конференций. По тематике опубликовано 13 работ, в том числе 2 статьи в журналах, включенных в Перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, рекомендованных ВАК РФ. Публикации достаточно полно отражают содержание представленной диссертационной работы.

Технико-экономическая оценка промышленного внедрения технологии приведена применительно к Брикетно-Желтухинскому месторождению, который наряду со скандием содержит рений. В качестве основного экономического параметра автор использует понятие извлекаемой ценности (ИЦ) и приводит расчет ИЦ попутных компонентов, которая составила 8 руб./м^3 исходного раствора. Иными словами, чем больше поток перерабатываемого раствора, тем выше экономическая целесообразность использования раствора подземного выщелачивания в качестве дополнительного сырьевого источника скандия.

Оценивая диссертационную работу Пьяе Пьо Аунга, можно констатировать, что она представляет большой практический интерес для научно-исследовательских и проектных организаций, а также предприятий, занимающихся вопросами комплексной переработки полиметалльного сырья, таких как: Акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», Акционерное общество «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А. А. Бочвара», Акционерное общество «Научно-исследовательский институт цветных металлов «ГИНЦВЕТМЕТ», Федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья имени Н. М. Федоровского», Федеральное государственное бюджетное учреждение «Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов», Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский, проектный и конструкторский институт горного дела и металлургии цветных металлов «Гипроцветмет», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА-Российский технологический университет», Акционерное общество «Далур», Акционерное общество «Хиагда».

Результаты, полученные в диссертационной работе Пьяе Пьо Аунга по извлечению скандия материалами с мобильной фазой фосфорорганических экстрагентов из сернокислых и азотнокислых растворов, рекомендуется использовать для создания или усовершенствования технологии попутного сорбционного извлечения скандия и очистки чернового скандиевого концентрата из урансодержащего и другого сырья.

При рассмотрении диссертационной работы возникли следующие **вопросы и замечания.**

1 Следовало, по-видимому, провести сравнение И-Д2ЭГФК с промышленным левекстрелом Lewatit VP OC 1026 (фирма Lanxess, Германия), который также содержит в качестве наполнителя экстрагент Д2ЭГФК. Причем интересным было бы сравнение не только основных сорбционно-десорбционных характеристик, но и безвозвратных потерь в циклах обработки этих сорбентов, поскольку технологии введения экстрагента в полистирольную матрицу отличаются: в промышленный пористый сополимер – путем дозирования на стадии сополимеризации, а в случае с И-Д2ЭГФК – путем пропитки сильносшитой полистирольной матрицы.

2 Выходные кривые динамики сорбции импрегнатов И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК исследованы при достаточно близких потоках растворов – 18,7 и 12 уд. об. в час. Это не дало возможности на графике «развести» кривые.

В табл. 15 следовало бы привести не количество удельных объемов раствора до полного насыщения, а объемы растворов до появления так называемой «проскоковой» концентрации скандия.

3 Десорбции скандия уделено недостаточно внимания. Так, не приведены данные по остаточной емкости импрегнатов по скандию после окончания процесса десорбции, что важно в схемах извлечения металла из растворов с низкими концентрациями. Непонятно, почему скорость пропускания десорбирующего раствора на операции десорбции в динамике равна скорости продуктивного раствора на операции сорбции и составляет

12-18 уд. об. в час. Это большая скорость на десорбции, и она не способствует концентрированию скандия в элюатах. Нет обоснования, почему для десорбции скандия с импрегнатов использован десорбирующий раствор, содержащий щелочные компоненты, и почему именно такой состав десорбента. Автору, безусловно, известно, что подобный щелочной десорбент следует применять для импрегнатов очень осторожно, во избежание вымывания экстрагента из сильносшитой матрицы.

Впрочем, эти замечания и поставленные вопросы не снижают общего благоприятного впечатления от диссертационной работы Пьяе Пьо Аунга, которая является законченным исследованием, выполненным автором самостоятельно и на высоком уровне.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности 05.17.02 - Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов в части формулы специальности «Создание и совершенствование технологических схем, ресурсо-, энергосбережение, охрана окружающей природной среды в технологии редких и радиоактивных элементов» и в части области исследований «Очистка и концентрирование рудных щелоков, газообразных и твердых продуктов разложения рудных концентратов и других видов сырья».

Диссертация Пьяе Пьо Аунга представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные технологические решения задачи сорбционного извлечения скандия с использованием экстрагентосодержащих материалов, имеющие существенное значение для ядерной и редкометальной отраслей народного хозяйства Российской Федерации.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям, установленным «Положением о порядке присуждении учёных степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с

изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Пьяе Пьо Аунг, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Отзыв рассмотрен и утвержден на заседании НТС Акционерного общества «Научно-исследовательский институт цветных металлов «ГИНЦВЕТМЕТ» (протокол № 03 от 20 мая 2019 г.).

Ведущий научный сотрудник
лаборатории металлургии и
обогащения АО «Институт
«ГИНЦВЕТМЕТ», кандидат
технических наук М.И. Херсонский

Херсонский Михаил Иосифович
Ведущий научный сотрудник
лаборатории металлургии и
обогащения АО «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ»,
кандидат технических наук,
129515, Москва, улица Академика Королева, 13, стр.1
8(495)600-32-00, доб. 30-34
e-mail: m.hersonskiy@gintsvetmet.ru