

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Пьяе Пьо Аунга «Сорбция скандия из серноокислых растворов экстрагентосодержащими материалами», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких рассеянных и радиоактивных элементов

Актуальность темы диссертации

Скандий принадлежит к группе редких рассеянных элементов, не имеющих собственных месторождений и добываемых попутно в процессе переработки некоторых видов минерального сырья на основные компоненты.

Благодаря своим уникальным свойствам, скандий является весьма перспективным материалом и может найти широкое применение в различных областях современной науки и техники. Однако в настоящее время далеко не все потенциальные возможности, связанные с применением скандия, реализованы, что обусловлено низкими объемами его производства и, как следствие, высокой ценой. Эта ситуация может быть изменена в случае вовлечения в переработку новых видов сырья и разработке новых эффективных технологий, что приведет к снижению затрат на извлечение скандия и увеличению объемов его производства и, как следствие, снижению цен на скандий.

Одним из перспективных сырьевых источников скандия являются растворы подземного выщелачивания урана. Концентрация в них скандия невелика, однако объем этих растворов велик, что делает заманчивой организацию извлечения из них скандия.

Наиболее эффективными методами извлечения скандия из водных растворов являются ионообменная сорбция и жидкостная экстракция. Однако предлагаемые для извлечения скандия фосфорнокислотные катиониты достаточно дороги, а использование экстракционных методов сопряжено с потерями экстрагентов и, одновременно, загрязнением перерабатываемых растворов вследствие растворимости экстрагентов в водных растворах и их механического уноса (эмульгирования). Потери экстрагентов можно свести к минимуму, если использовать их не в виде растворов, а введенными в полимерную матрицу, т.е. в виде импрегнантов или т.н. твердых экстрагентов (ТВЭКСов). При этом одновременно упрощается аппаратное оформление процессов (основные операции проводятся в колонных аппаратах) и отпадает необходимость применения легко воспламеняющихся органических разбавителей.

В связи с этим тема диссертационной работы Пьяе Пьо Аунга, посвященной оценке емкостных и кинетических характеристик ряда новых импрегнантов и ТВЭКСов по отношению к скандию, выявлению материалов с лучшими сорбционными свойствами, определению оптимальных условий его извлечения и оценке возможности их применения для извлечения скандия из оборотных растворов

подземного выщелачивания урансодержащего полиметалльного сырья является весьма **актуальной**.

Научная новизна работы состоит в том, что в ней проведены систематические исследования равновесия, кинетики и динамики сорбции скандия импрегнантами на основе сверхсшитого полистирола и активных углей с введенными фосфорорганическими кислотами или смесями фосфорорганических кислот с разнорадикальным трифосфиноксидом и ТВЭКСами, содержащими те же экстрагенты. Рассмотрено влияние кислотности растворов на сорбцию скандия импрегнантами, сняты изотермы сорбции скандия из сернокислых растворов, моделирующих по составу оборотные растворы подземного выщелачивания урана. Установлено, что скоростьюлимитирующей стадией процесса сорбция скандия опробованными импрегнантами является диффузия, а экспериментальные данные формально описываются моделью псевдо-второго порядка. Сняты выходные кривые сорбции-десорбции скандия на импрегнанте, содержащем Д2ЭГФК. Методом ИК спектроскопии установлено, что взаимодействие скандия с Д2ЭГФК, входящей в импрегнант, при сорбции из слабокислых сульфатных растворов происходит по механизму катионного обмена.

Эти данные, в совокупности, являются **новыми**, и, таким образом, составляют предмет **научной новизны**.

Практическая значимость работы состоит в том, что автором из большого числа опробованных импрегнантов выявлен наиболее эффективный из них – импрегнант на основе сверхсшитого полистирола и Д2ЭГФК, маркированный как И-Д2ЭГФК, и предложена принципиальная технологическая схема сорбционного процесса попутного извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания урансодержащего полиметалльного сырья, основанная на его применении. Апробация предложенного процесса проведена на реальном продуктивном растворе подземного выщелачивания рений-урановых руд нового Брикетно-Желтухинского месторождения (Русская платформа), доукрепленном по скандию. При этом были достигнуты высокие показатели по извлечению скандия: степень его извлечения за одну степень сорбции превысила 91 %.

Эти результаты определяют **практическую ценность** работы.

Оценка содержания диссертации

Диссертация Пьяе Пьо Аунга изложена на 135 страницах машинописного текста, включает введение, литературный обзор, 6 глав, в которых представлены основные результаты работы и их обсуждение, выводы, список литературных источников. Работа содержит 63 рисунка и 32 таблицы. Список литературных источников включает 155 наименований.

Первая глава посвящена анализу научно-технической литературы, посвященной извлечению скандия из минерального урансодержащего сырья. Отдельно рассмотрена

возможность использования импрегнантов и ТВЭКСов для сорбции редкоземельных элементов, включая скандий. В результате обработки большого объема литературных источников автором сформулирован подход к решению поставленных задач.

Во второй главе дано описание используемых методик анализов и методов экспериментальных исследований для изучения физико-химических и сорбционных характеристик материалов, приведены состав и свойства импрегнантов и ТВЭКСов.

В третьей главе представлены результаты по изучению сорбционных характеристик импрегнантов на основе сверхсшитого полистирола с введенными фосфорорганическими кислотами, маркированных как И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК, при извлечении скандия как из разбавленных минерализованных растворов, содержащих хлорид- и сульфат-ионы, так и из растворов в отсутствии солевого фона. Установлена оптимальная кислотность раствора – рН 3, для сорбции скандия импрегнантами И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК. Изотермы сорбции скандия этими импрегнантами из растворов с выбранным рН описываются уравнением Ленгмюра. Установлено, что в присутствии железа(III) емкость импреганта И-Д2ЭГФК по скандию существенно снижается (в выбранных условиях почти в 4 раза). Автор объясняет этот факт конкурирующей сорбцией катионов Fe^{3+} или $FeSO_4^+$. Изучение кинетики сорбции скандия импрегнантом в условиях ограниченного объема раствора позволило путем обработки данных по различным кинетическим моделям рассчитать константы скорости сорбции и выявить модель, формально наиболее адекватно описывающую скорость процесса – модель псевдо-второго порядка. В то же время рассчитанные автором значения эффективной энергии активации (10–17кДж/моль) показали, что скоростьюлимитирующей стадией процесса сорбции скандия является диффузия. Не обошел автор вниманием и вопрос стабильности сорбентов. Им было показано, что после проведения 5 циклов сорбции-десорбции емкость импрегнантов по скандию снижается не более чем на 4–15 % (в зависимости от импреганта и состава десорбирующего раствора), что свидетельствует об удовлетворительной устойчивости импрегнантов И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК. Изучена динамика сорбции и десорбции скандия: сняты выходные кривые сорбции скандия и его десорбции, дана оценка значений динамической емкости до проскока и полной динамической обменной емкости импрегнантов по скандию

В четвертой главе представлены результаты по изучению сорбционных характеристик по скандию ТВЭКСов, содержащими смеси двух экстрагентов: разнорадикального фосфиноксида (ФОР) и Д2ЭГФК с их различным соотношением, при сорбции из сернокислых растворов. На основе анализа ИК-спектров диссертантом высказано предположение, что скандий поглощается в основном за счет взаимодействия с Д2ЭГФК по механизму обмена с протонами.

В пятой главе приведены результаты по сорбции скандия импрегнантами на основе сверхсшитого полистирола и активированных углей с введенным в них ФОР из азотнокислых растворов, которые используются при перечистке черного концентрата скандия. Показано, что коэффициент распределения скандия при

сорбции импрегнантом на основе сверхсшитого полистирола достигает наибольшего значения при концентрации азотной кислоты 1 моль/л. Кинетические кривые сорбции скандия этим импрегнантом формально наиболее адекватно обрабатываются с помощью модели псевдо-второго порядка, в то время как значение энергии активации – всего 2,8 кДж/моль, свидетельствуют о том, что процесс протекает в диффузионной области. На основании ИК спектроскопических исследований автором сделано предположение о сольватации скандия в фазе импреганта ФОРом. Установлено, что импрегнант на основе активированного угля, полученного из отходов производства риса, имеет более высокие емкостные свойства по скандию, чем импрегнат на основе угля, полученного из лузги гречихи. Процесс сорбции скандия на этом импрегнанте также протекает в диффузионной области. Его сорбционная емкость после проведения 4 сорбционных циклов уменьшилась на 5,2 %.

В шестой главе приведены результаты опробования импреганта на основе сверхсшитого полистирола и Д2ЭГФК (И-Д2ЭГФК) для извлечения скандия из двух реальных объектов: продуктивного серноокислотного раствора подземного выщелачивания урановых руд Далматовского месторождения (Курганская область) и продуктивного раствора подземного выщелачивания рений-урановых руд Брикетно-Желтухинского месторождения (Скопинский район Рязанской области), доукрепленного по скандию. Из-за высокого содержания железа(III) в первом объекте степень извлечения скандия из него в статических условиях не превысила 20 %. Степень извлечения скандия из второго объекта достигла 91,8 %. Представлена блок-схема извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания урансодержащих руд.

Использование в работе как классических, так современных инструментальных методов анализа, таких как комплексометрическое титрование, колориметрические методы, атомноэмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой с масс-спектрометрическим окончанием, электронная микроскопия и ИК-спектроскопия, и применения адекватных методик исследования сорбционных процессов свидетельствует о **достоверности полученных результатов.**

Сделанные по работе выводы и рекомендации вполне **обоснованы.**

Степень завершенности и качество оформления диссертации

Диссертация Пяе Пьо Аунга представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу, направленную на решение актуальной задачи – попутного извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания полиметалльного сырья. Текст диссертации написан грамотно, работа оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ.

Подтверждение публикации основных результатов диссертации в научных изданиях

По материалам диссертации опубликовано 13 работ, в том числе 2 статьи в

изданиях, которые входят в перечень ведущих рецензируемых научных журналов, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, и 2 статьи в журнале «Успехи в химии и химической технологии», которые **полностью отражают основное содержание** диссертационной работы Пьяе Пью Аунга.

Результаты представленной диссертационной работы могут представить интерес для ряда вузов, научно-исследовательских и производственных организаций. С ними рекомендуется ознакомить Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет МИСиС», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцин», Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, АО «Ведущий научно-исследовательский институт госкорпорации "Росатом" по химическим технологиям» (ВНИИХТ), АО «Атомредметзолото», ООО «Инженерный химико-технологический центр «Русредмет».

Соответствие автореферата основным положениям и выводам диссертации

В представленном соискателем автореферате достаточно полно раскрыто содержание диссертационной работы, при одновременном сохранении ее структурного построения.

Замечания и вопросы по содержанию диссертации

1. В работе были опробованы как импрегнанты на основе сверсшитого полистирола и активных углей, так и ТВЭКсы. Возникает вопрос, какие из них более эффективны при извлечении скандия, импрегнанты или ТВЭКсы.
2. Изотермы сорбции скандия импрегнатами получены при комнатной температуре. Следовало бы снять изотермы и при более низких температурах, учитывая объект исследований – растворы подземного выщелачивания.
3. Не указана точность определения емкости импрегнантов и ТВЭКсов по скандию и его коэффициентов распределения.
4. В тесте диссертации имеются отдельные описки и неточности. Например, на рис. 41 при обозначении оси ординат пропущен символ 10^{-3} , а на стр. 52 сульфокатионит КУ-2 почему то назван слабокислотным.

Высказанные замечания не снижают общего положительного впечатления от диссертации.

Заключение о соответствии диссертации требованиям ВАК РФ

По своему содержанию диссертационная работа Пьяе Пьо Аунга соответствует паспорту научной 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 области исследования «Очистка и концентрирование рудных щелоков, газообразных и твердых продуктов разложения рудных концентратов и других видов сырья», в которой изложены научно обоснованные технологические решения задачи попутного извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания минерального сырья, имеющей существенное значение для редкометалльной отрасли страны

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых 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 ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Официальный оппонент,
заведующий кафедрой технологии редких
элементов и наноматериалов на их основе,
доктор технических наук, профессор

Блохин Александр Андреевич

24.05.2019

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский
государственный технологический институт (технический университет)»
190013, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 26.
Тел. (812) 494-92-56,
e-mail: blokhin@list.ru

Подпись *Блохин Александр Андреевич*
Вирский *Мифеев А.В.*

