

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации

Муслимовой Александры Валерьевны

на тему: «Извлечение редкоземельных элементов из монацитового концентрата»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Актуальность темы.

С 2014 года реализуется государственная программа Российской Федерации "Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности", подпрограмма 15 "Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов". Цель программы: создание в Российской Федерации конкурентоспособной, устойчивой, структурно сбалансированной, способной к эффективному саморазвитию на основе интеграции в мировую технологическую среду, разработки и применения передовых промышленных технологий, нацеленной на формирование и освоение новых рынков инновационной продукции, эффективно решающей задачи обеспечения экономического развития и обороноспособности страны.

Согласно плану мероприятий по импортозамещению в отрасли цветной металлургии Российской Федерации (Приказ Минпромторга России от 25 апреля 2018 г. № 1665) долю импорта в потреблении редких и редкоземельных металлов необходимо снизить с 90 % в 2018 г. до 50 % в 2020 г. Диссертация Муслимовой А.В. способствует решению данной актуальной задачи.

Научная новизна исследований.

В диссертации Муслимовой А.В. представлены следующие результаты, обладающие научной новизной:

- установлены условия фтораммонийно-сернокислотного способа переработки монацитовых концентратов, позволяющие на стадии выщелачивания при степенях извлечения в раствор сульфатов редкоземельных элементов на уровне 94,0 – 99,0 % отделить от них, оставив в нерастворенном остатке до 97,3 % тория и до 99,6 % титана в виде пирофосфатов, и до 90,1 % железа в виде фосфата;
- установлена стадийность взаимодействия монацитового концентрата и его основных составляющих с гидродифторидом аммония термogrавиметрическим методом, и определены кажущиеся энергии активации стадий процесса;
- показано, что при взаимодействии монацитового концентрата с гидродифторидом аммония в первую очередь в реакцию вступают примесные минералы концентрата, и лишь

затем – монацит. Часть выделяющейся фосфорной кислоты реагирует с компонентами расплава с образованием, в частности, фосфата железа, а часть, переходя в пиррофосфорную кислоту, образует пиррофосфат тория;

– доказано, что при сульфатизации продукта гидрофторирования монацитового концентрата образуется пиррофосфат титана.

Практическая значимость исследований.

Разработан фтораммонийно-серноокислотный способ переработки монацитового концентрата и подобраны оптимальные условия, позволяющие при извлечении РЗЭ на уровне 94,0 – 99,0 % на стадии выщелачивания отделить до 97,3 % тория от его содержания в исходном концентрате при использовании гидродифторида аммония в количестве 80 % и серной кислоты в количестве 110 – 130 % от стехиометрически необходимых. Предложена принципиальная технологическая схема переработки монацитовых концентратов фтораммонийно-серноокислотным способом.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов.

В работе использовано современное аналитическое оборудование. Анализ состава образца проведен несколькими методами, включая химические. Часть анализов проведена в сертифицированных лабораториях. При анализе результатов учтены величины стандартных отклонений и погрешности эксперимента. Результаты работы не противоречат современным научным представлениям об основных закономерностях переработки редкоземельного сырья, содержащего торий.

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на многочисленных конференциях различного уровня.

Характеристика основного содержания диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, заключения, списка литературы, включающего 125 наименований. Работа изложена на 190 страницах, включая 66 рисунков, 39 таблиц, два приложения.

В первой главе представлен обзор научно-технической литературы и патентных источников. Различными исследователями предложено большое число методов вскрытия монацита, из которых нашли промышленное применение только серноокислотный и щелочной. Из рассмотренных методов спекание с рядом реагентов позволяют на первой стадии химической переработки монацита очиститься от ряда примесей, но требуют проведения процесса при достаточно высоких температурах.

Во второй главе рассмотрены результаты исследований особенностей вещественного состава исходного сырья методами ситового, рентгенофлуоресцентного, атомно-эмиссионного и масс-спектрального, нейтронно-активационного анализов, сканирующей электронной микроскопии с микрозондовым анализом и рентгенофазового анализа. Выявлена особенность исследуемой пробы монацита – обнаружены фазы хаттонита и дисиликата неодима, и рекомендовано провести исследования по его разложению с использованием гидрофторида аммония.

В третьей главе приведены результаты установления основных закономерностей взаимодействия монацитового концентрата и его составляющих с гидрофторидом аммония термогравиметрическим методом и термодинамические расчеты этих процессов. Для этого с использованием механоактивации и твердофазного синтеза был получен фосфат неодима моноклинной сингонии. Исследования показали, что при гидрофторировании фосфата неодима в полученном продукте обнаружена фаза дифторфосфата аммония. Выявлена особенность взаимодействия монацитового концентрата с гидрофторидом аммония – примесные компоненты вступают в реакцию в первую очередь и при более низких температурах, чем монацит, а образовавшиеся фторметаллаты железа реагируют с фосфорной кислотой с образованием фосфата железа.

В четвертой главе на основании аналитического обзора, выявленных особенностей вещественного состава исходного сырья и закономерностей взаимодействия монацитового концентрата с гидрофторидом аммония исследованы следующие способы переработки монацитового концентрата: азотнокислотный, сернокислотный и фтораммонийно-сернокислотный. Получено, что при использовании первых двух способов степени извлечения РЗЭ составляют 56,3 и 88,4 %, а при оптимальных условиях фтораммонийно-сернокислотной переработки при степени извлечения РЗЭ до 99,0 %; в твердой фазе остаются до 97,3 % тория, 90,1 % железа, 99,6 % титана и 79,8 % фосфора.

В пятой главе приведены результаты анализа нерастворенных остатков от выщелачивания продуктов гидрофторирования монацитового концентрата методом сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. В продуктах гидрофторирования монацитового концентрата обнаружены фосфат железа, фторид и пирофосфат тория, а в нерастворенном остатке от выщелачивания продукта сульфатизации профторированного концентрата кроме них также присутствует пирофосфат титана.

В целом диссертация А.В. Муслимовой является законченным исследованием, представляет решение актуальных задач, объединенных общим подходом, обеспечивающим

возможность получения концентрата редкоземельных элементов из монацитового сырья и отделение их от большей части тория.

Замечания и вопросы по работе

При ознакомлении с авторефератом и диссертационной работой сформулированы вопросы:

1. Страница 41, насколько корректно приводить данные 4,2 % тория при указанной ошибке по данному методу анализа (страница 41)? Как автор объясняет сумму компонентов в 100,14 % (таблица 2.3)?

2. Автор объясняет снижение извлечения титана и циркония при повышении температуры выше 230 °С (страница 112) с потерями фторирующего агента, опираясь на литературные данные о свойствах фтороаммонийных соединений титана и циркония, полученных в инертной атмосфере. Согласно методике эксперимента, п. 4.1.2, гидрофторирование осуществлялось в окислительной атмосфере воздуха. Как окислительные процессы влияют на выход фтороаммонийных соединений титана и циркония? Как автор учитывал гидролиз фторидов металлов при выщелачивании элементов из продуктов гидрофторирования (рисунки 4.16, 4.19)?

3. Технологически кремний и фосфор выделяют в форме SiF_4 и POF_3 . Какие технологические решения существуют для их утилизации?

4. Имеются замечания к оформлению и содержанию работы, такие, как использование автором градусов и Цельсия, и Кельвина; частичная нумерация реакций; отсутствие классификации используемых реагентов; 38 и 64 источник литературы идентичны; по тексту работы (страница 120), описание рисунка 4.20 характеризует рисунок 4.23; в работе использованы малоинформативные определения: «не очень высокая», «небольшом избытке», «хорошая очистка», «чистейших соединений» и др.

Указанные замечания и вопросы не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку диссертационного исследования А.В. Муслимовой.

Достоинства работы.

Отличительным положительным достоинством работы является использование различных физических, химических и физико-химических методов анализов, примененных на каждой стадии исследований. Автор не ограничивается одним методом при изучении синтезированных соединений, полупродуктов и продуктов, а оперирует различными подходами, всесторонне анализируя материалы.

Необходимо отметить многогранный подход к реализации поставленной цели и решению задач. Апробированы найденные при анализе литературных источников способы переработки монацитового концентрата. Проведены исследования при помощи таких вскрывающих реагентов, как азотная и серная кислоты, а также последовательное использование

гидродифторида аммония и серной кислоты. Используются способы аппаратного оформления при атмосферном и повышенном давлении; и следующие способы организации подведения нагрева: микроволновое и омическое.

Подобранные условия фтораммонийно-сернокислотной переработки позволяют отделить до 97,3 % тория еще на стадии выщелачивания продукта фтораммонийно-сернокислотной переработки монацитового концентрата, оставляя его в нерастворенном остатке от выщелачивания, что позволяет снизить активность сульфатных растворов суммы РЗЭ, направляемых далее на аффинаж и концентрирование.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Результаты работы опубликованы в 2 статьях в журналах, включенных перечень рецензируемых научных изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций, а также в 2 статьях в журналах, включенных в базы цитирования Scopus и Web of Science.

Основные выводы диссертации обоснованы и логично вытекают из содержания работы.

Заключение.

На основании анализа диссертации, автореферата и опубликованных автором работ можно сделать вывод о том, что диссертация выполнена автором на достаточном научно-техническом уровне, написана технически грамотно и оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ. Совокупность результатов, полученных лично автором, позволяет квалифицировать ее как кандидатскую диссертацию. Результаты работы достоверны, выводы и заключения научно обоснованы. Опубликованные работы и автореферат отражают основное содержание диссертации.

Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения и внедрения в научных и образовательных организациях, а также на предприятиях, имеющих компетенции в области переработки редкоземельной продукции, в частности, в АО «Сибирский химический комбинат», откуда диссертантом был получен акт о реализации научных положений диссертационной работы от 21.11.2017.

По своему содержанию диссертационная работа Муслимовой Александры Валерьевны 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 «Способы разложения сырья различных видов с переводом целевых компонентов в подвижное (удобное для дальнейшей переработки) состояние. Снижение отходности производств, фиксация отходов в

виде малоподвижных, безопасных для окружающей среды соединений или трансформация их в полезные продукты».

Диссертационное исследование Муслимовой Александры Валерьевны «Извлечение редкоземельных элементов из монацитового концентрата» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой изложены научно обоснованные технологические решения задачи переработки монацитовых концентратов, имеющей существенное значение для развития редкоземельной отрасли страны.

По критериям актуальности, научной новизны, обоснованности и достоверности выводов диссертация соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, **Александра Валерьевна Муслимова, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.**

Директор департамента химических технологий

ООО «Институт Легких Материалов

и Технологий» ОК РУСАЛ,

доктор химических наук, доцент

Р.И. Крайденко

 10.08.2019г.

Крайденко Роман Иванович

Общество с ограниченной ответственностью «Институт Легких Материалов и Технологий»

Объединенной компании «РУСАЛ» (ООО «ИЛМиТ» ОК РУСАЛ)

119049, г. Москва, Ленинский проспект,

д. 6, стр. 21. +7-495-720-51-70 доб. 12-24

Roman.Kraydenko@rusal.com

Подпись Р.И. Крайденко заверяю:

директор по науке ООО «ИЛМиТ»

Вахромов Роман Олегович



Р.О. Вахромов