

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Чинь Нгуен Куинь «Сорбционное извлечение РЗЭ и других катионных примесей из раствора фосфорной кислоты», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 05.17.01 –
Технология неорганических веществ

Актуальность темы диссертации

В наукоемких инновационных технологиях последнего поколения используются материалы, содержащие стратегически важные редкоземельные элементы (РЗЭ). С их применением связано развитие атомной энергетики, лазерной технологии, электронно-вычислительной техники, волоконной оптики, производства высокоэнергетических магнитов. Монопольным поставщиком РЗЭ в мире в настоящее время является КНР. Необходимость восстановления и развития редкоземельной отрасли стала очевидной для России. До 1990 г. СССР занимал второе место в мире по производству редкоземельных элементов – 8,5 тыс. т/год при потреблении 6 тыс. т, остаток направлялся на экспорт. В настоящее время Россия производит около 2,5 тыс. т РЗЭ в виде суммарных карбонатов, которые большей частью экспортирует; внутренние потребности (1,1 тыс. т) удовлетворяются за счет импорта. По балансовым запасам РЗЭ (~33 млн. т по состоянию на 01.01.2019) Россия занимает второе место в мире.

В соответствии со стратегией развития отрасли редких и редкоземельных металлов Российской Федерации на период до 2035 г. на первом этапе развития промышленности РЗЭ перспективным минеральным сырьем для производства являются лопаритовый концентрат, а также апатитовый и продукты его переработки – нитратно-фосфатные растворы, фосфогипс, экстракционная фосфорная кислота (ЭФК), содержащая до 1,0 г/л РЗЭ на фоне ~15 % примесей (железа, алюминия, кальция, фтора и др.).

В связи с этим актуальным представляется разработка селективного экологически чистого сорбционного метода извлечения, концентрирования и очистки редкоземельных элементов для выделения их из выбранного диссертантом

объекта исследования – многокомпонентной экстракционной фосфорной кислоты, образующейся при переработке фосфатного сырья.

Хотя для извлечения РЗЭ из растворов ЭФК в последние годы использовали сорбцию на таких смолах как коммерческий аминофосфоновый сорбент Lewatite TR 260, опытные образцы смол марок AA03, GS 176, сульфокатионита PPC160 (АО ВНИИХТ), фосфорсодержащего ионита Purolite S 957 и других, сложность состава кислоты обуславливает необходимость поиска более эффективных сорбентов, отличающихся улучшенными показателями по селективности. В связи с этим предпринятое Чинь Нгуен Куинь исследование свойств сильнокислотных катионитов Puromet MTC 1600 и Puromet MTS 9570, среднекислотных хелатных катионитов Puromet MTS 9500 и Purolite D 5041, хелатного катионита Puromet MTS 9300, хелатного анионита Puromet MTS 9850 применительно к извлечению РЗЭ и отделению от макропримесей из растворов ЭФК своевременно.

Научная новизна работы диссертанта состоит в том, что на основании зависимости сорбционных свойств от структуры ионита и его функционализации получены новые данные по емкостным и кинетическим характеристикам, а также селективности изученных смол при извлечении лантаноидов, железа, алюминия и кальция из раствора фосфорной кислоты.

Кинетика адсорбции катионов макропористым сульфокатионитом описывается моделью псевдо-второго порядка. Адсорбцию ионов лантана лимитирует скорость химической реакции с функциональными группами катионита (энергия активации – 35,7 кДж/моль), ионов алюминия – скорость диффузии (энергия активации – 10,8 кДж/моль).

Практическая значимость работы

Работа Чинь Нгуен Куинь имеет выраженную практическую направленность. Разработана принципиальная технологическая схема попутного сорбционного извлечения РЗЭ из технологических растворов фосфорной кислоты, отвечающей составу неупаренной экстракционной фосфорной кислоты, полученной сернокислотным разложением апатита по дигидратному методу, с очисткой от основных катионных примесей (железа, алюминия и кальция).

Структура и объем работы

Структура диссертации традиционна и включает введение, литературный

обзор, объекты и методы исследования, результаты и их обсуждение, а также выводы, диссертация изложена на 123 страницах, содержит 44 рисунка, 24 таблицы и список литературы, включающего 158 наименований.

Первая глава посвящена анализу состояния комплексной переработки фосфатного сырья с извлечением РЗЭ и сорбционными методами их выделения материалами различного типа: неорганическими сорбентами, ионитами, материалами с подвижной фазой экстрагента. В результате анализа большого объема ретроспективных и современных литературных источников, в том числе зарубежных, автором сформулирована цель работы.

Во второй главе дано описание используемых методов экспериментальных исследований и анализа, приведены свойства используемых ионитов, методики определения их текстурных характеристик, расчета равновесных и кинетических характеристик сорбции.

В третьей главе на основе детального исследования сорбции РЗЭ и основных примесных ионов от поровых характеристик ионитов, параметров сорбции (времени, соотношения фаз, температуры, концентрации извлекаемых ионов и реагентов) в статических и динамических условиях осуществлен выбор сорбентов для извлечения РЗЭ и кальция, а также железа и алюминия: сильнокислотных катионитов Puromet MTC 1600 и MTS 9570, соответственно. С их использованием разработана принципиальная технологическая схема сорбционного извлечения РЗЭ из растворов неупаренной экстракционной фосфорной кислоты, полученной сернокислотным разложением апатита по дигидратному методу, с очисткой от основных катионных примесей (железа, алюминия и кальция), включающая на первом этапе сорбцию ионов РЗЭ и кальция с помощью сульфокатионита Puromet MTC 1600, на втором – сорбцию ионов железа и алюминия с помощью катионита Puromet MTS 9570, содержащего сульфоновые и фосфоновые группы. Определен состав элюентов для десорбции РЗЭ и примесей с катионитов и показана возможность выделения оксидов РЗЭ, как товарного продукта, без примесей кальция, железа и алюминия. Последние отделяются в виде индивидуальных растворов.

Материал диссертационной работы выстроен логично, цель и задачи исследования сформулированы четко. Диссертация Чинь Нгуен Куинь написана

грамотным техническим языком, текстовая часть поясняется таблицами и графиками, стиль изложения соответствует современному уровню научных работ.

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций

Научные положения и рекомендации, сформулированные в диссертационной работе, обоснованы, подтверждены экспериментальными данными, являются достоверными и логичными. Достоверность проведенных исследований подтверждается использованием современных физико-химических методов и корректным применением методов математической обработки научных результатов экспериментов.

Подтверждение публикации основных результатов диссертации в научных изданиях

Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 15 печатных работах, в том числе двух в изданиях, входящих в международные базы данных Scopus и Web of Science. Результаты экспериментальных исследований в полной мере апробированы рецензируемыми публикациями автора, докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях.

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. Поскольку состав модельных растворов соответствовал составу экстракционной фосфорной кислоты, следовало бы уточнить название диссертационной работы, добавив слово «экстракционной».

2. Хотя равновесные характеристики сорбции лантана и примесных элементов в виде коэффициентов распределения имеются, не совсем понятно отсутствие в работе изотерм сорбции элементов на выбранных катионитах, позволяющих определить максимальную емкость сорбента при различных концентрациях извлекаемых компонентов в растворе и рассчитать число ступеней контактирования.

3. Не совсем понятен вывод диссертанта о кинетических свойствах макропористого катионита Puromet MTC 1600 в сравнении со свойствами гелевого катионита КУ-2-8: «...макропористый сорбент обладает лучшими кинетическими характеристиками...» (с. 56, 2 абзац), хотя на с. 55 автор утверждает, что «на катионите КУ-2-8 ввиду отсутствия транспортных пор процесс протекает на внешней поверхности сорбента и быстро завершается, достигая равновесия. Сорбция катионов лантана смолой МТС 1600 тормозится их диффузией в порах катионита, что сопровождается увеличением времени достижения равновесия...».

4. В соответствии с рисунком 3.44 (Технологическая схема...) на первой стадии десорбции элементов с катионита Puromet MTS 9570 предусматривается элюирование алюминия раствором гидроксида натрия (20 %), а затем железа – раствором соляной кислоты (5 М). При такой последовательности операций десорбции не будет ли блокирования пор ионита при элюировании алюминия образующимся осадком гидроксида железа?

5. Какова дальнейшая судьба растворов кальция, алюминия и железа, образующихся при их элюировании с катионитов по предлагаемой схеме (рисунок 3.44)?

6. В качестве основных примесей диссертантом выбраны кальций, железо и алюминий. Однако исходное сырье для получения ЭФК – апатиты, наряду с этими примесями, может содержать и радиоактивные (уран, торий), наличие которых влияет на качество товарных продуктов. Имеется ли возможность отделения этих примесей при сорбционном извлечении РЗЭ выбранными катионитами?

7. В работе отсутствует апробация выбранных катионитов из реальных растворов экстракционной фосфорной кислоты и предварительная технико-экономическая оценка предлагаемого метода извлечения РЗЭ.

8. Не указана точность определения емкости, коэффициента распределения, степени извлечения. Вряд ли возможно, например, такое значение динамической обменной емкости: $595,24 \cdot 10^{-3}$ ммоль/г (с. 84).

9. В работе имеются неудачные выражения, опiski: с. 10, «44 рисунков»; с. 12, «В результате разложении»; с. 15, «концетрата»; с. 16, «соответственно»; с. 18, «ниже извлечением»; «компонеты» «время контакта...составляла...»; с. 19, «нитрило-три-метилеи трифосфиновый эфир»; «Для выдедения...»; «из

технологическх»; «традиционным»; «избыточного»; «с использованием»; с. 21, «ионы ...сильно конкурирует»; «с увеличением концентрация»; «из технологических раствора»; с. 22, «возрастает»; с. 23, «К недостаткам экстракция», «низкие... загрязнением», «извлечения», с. 24, «лимонноц», «Кинетика адсорбция»; с. 25, «уголя», «...додецилсульфонатом», «Адсорбция», «фосфорой кислоты», «описывается уравнение»; с. 27, «вторичное загрязнения», «Lewatie», «концентрированных», «преимущественно», «гидратированного»; с. 28, «фосфорсодержащие», «обладают...способность», «фосфорсодержащих», «с ростом»; с. 33, «серно-фосфорнокислым катионит», «катионит... является селективными», «Степень тзвлечения...», «для концентрировании РЗЭ...»; с. 36, «извлечением тербия смолой Amberlite XAD-4 зависит от кислотности и происходил по...», с. 38, «из колонков», «При десорбии», «элюирование Y достигает раствором», «элюэнта», с. 39, «содержащи»; с. 41, «не представляется возможных»; с. 47, «концентрация ионов РЗМ... коррелировалось»; с. 49, «пропускаяния»; с. 52, «на сульфокатионитах»; с. 58, «эффективным сорбентов»; с. 61, «Результаты сорбции ...и алюминии», с. 64, «ионы кальция являются основной конкурирующим компонентом»; с. 66, «содержащих полиаминовые группе», с. 82, «...иттрий, который не относится к лантаноидам, но весьма близок к ним по свойствам», с. 87, «с ионами латана»; с. 89, «осуществляли осаждем РЗМ...»; «в таб. 3.12»; с. 92, «Для извлечения...»; с. 94, «при разных соотношении»; с. 98, «с помощью сульфокатионитом»; с. 101, «Десорбции железа и алюминия...», с. 102, «происходит сорбцию»; с. 104, «сульфо-фосфорной смолы», «регенерция»; с. 105, «селективным сорбентов», с. 110, ссылка 38, «ионной флотация», ссылка 44, «апатитовых»; с. 115, ссылка 88, «сульфокатионитомиз»; с. 119, ссылка 115, «...seperation of heavy rare earth(III) wiht extraction...», с.125, «impreganated resin».

Отмеченные замечания не имеют принципиального характера и не снижают общую положительную оценку диссертационной работы, выполненной на высоком уровне.

Заключение о соответствии диссертации требованиям РХТУ им. Д.И.Менделеева

С учетом актуальности, научной новизны и практической значимости диссертация Чинь Нгуен Куинь «Сорбционное извлечение РЗЭ и других катионных

примесей из раствора фосфорной кислоты» является законченным научным исследованием, выполненным автором самостоятельно на высоком уровне, в которой изложены новые научно обоснованные технологические разработки, имеющие существенное значение для развития промышленного производства экстракционной фосфорной кислоты, а также получения редкоземельных металлов. Представленная диссертация, соответствует паспорту специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ (п. 2. части формулы – технологические процессы (химические, физические и механические) изменения состава, состояния, свойств, формы сырья, материала в производстве неорганических продуктов, п. 1. части области исследований – химические и физико-химические основы технологических процессов: химический состав и свойства веществ, термодинамика и кинетика химических и межфазных превращений) и требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом ректора № 082 ОД от 14.09.2019 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Чинь Нгуен Куинь заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ».

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

Трошкина Ирина Дмитриевна
Дата: 05.04.2021

05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»,
125047 Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9
Рабочий телефон: 8(495)496-76-09, E-mail: tid@muctr.ru

Подпись проф. Трошкиной Ирины Дмитриевны заверяю

Ученый секретарь РХТУ им. Д.И. Менделеева, доцент

Калинина Н.К.