

ОТЗЫВ

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

Актуальность работы

Значительные количества редкоземельных элементов присутствуют в нетрадиционных для них рудах, как правило, фосфатных, где они являются сопутствующими минералами в дополнение к основным компонентам руды. В силу наличия больших запасов фосфатной руды и масштабов ее переработки в настоящее время актуальна задача разработки технологии комплексной переработки фосфатного сырья с попутным извлечением РЗЭ. В рамках решения данной задачи целесообразно проводить извлечение РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты, полученной сернокислотным разложением апатита по дигидратному методу.

По сравнению с осадительными, кристаллизационными и экстракционными методами ионообменная адсорбция может быть экономически наиболее привлекательной для очистки экстракционной фосфорной кислоты, поскольку обеспечивает извлечение компонентов в ионном виде не только из разбавленных, но и из концентрированных растворов или пульп. Появление новых ионитов с улучшенными ионообменными свойствами определило их эффективное использование для извлечения РЗЭ из сложных по составу кислых растворов.

В диссертационной работе проведено сравнительное исследование сорбционного извлечения ионов РЗЭ (на примере лантана), железа, алюминия и кальция из растворов фосфорной кислоты, моделирующей состав технологической фосфорной кислоты (неупаренной экстракционной фосфорной кислоты) с использованием катионитов с различными обменными функциональными группами.

Научная новизна работы

1. Получены новые данные по сорбционному извлечению ионов лантаноидов, железа, алюминия и кальция из раствора фосфорной кислоты ионообменными смолами в зависимости от пористой структуры полимерной матрицы и функциональной группы сорбента, выявлены ряды селективности ионитов к исследуемым ионам.

Выявлена причина селективной адсорбции катионов из раствора фосфорной кислоты, обусловленная образованием различных комплексных форм фосфатов РЗЭ.

Установлено, что фосфорсодержащие смолы селективно извлекают ионы железа и алюминия.

2. Кинетика адсорбции катионов макропористым сульфокатионитом описывается моделью псевдо-второго порядка. Адсорбция лантана определяется в большей степени скоростью взаимодействия между ионами и функциональными группами катионита, адсорбция ионов алюминия лимитируется преимущественно диффузионными процессами.

Практическая значимость определяется разработкой технологических решений и режимов очистки фосфорной кислоты от катионных примесей сорбционным методом с попутным извлечением редкоземельных элементов и десорбции катионов из фазы сорбентов.

Анализ содержания диссертации

Представленная диссертация изложена грамотным научным языком, хорошо оформлена с достаточным количеством иллюстрационного материала и набором первичных данных. Выдержана логическая последовательность изложения: обоснование и описание методик, экспериментальные данные и обсуждение результатов исследований, а также выводы. Общие выводы по результатам работы обоснованы, соответствуют ее целям и положениям, выносимым на защиту.

Работа изложена на 123 страницах машинописного текста, содержит

введение, литературный обзор, описание объекта и методик исследования, описание и интерпретацию экспериментальных результатов, выводы, заключение и библиографический список. В работе приведены 24 таблицы, 44 рисунка; список литературы содержит 158 наименования.

Результаты диссертационной работы Чинь Нгуен Куинь опубликованы в 15 работах, из них 2 статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus. Материалы работы докладывались на конференциях, включая международные в РФ и за рубежом.

Во введении представлены актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, определены научная новизна и практическая значимость работы, апробация результатов исследования.

В первой главе автор представляет обзор литературы областей применения РЗЭ, их содержания в природном сырье и продуктах переработки, приводит сравнительный анализ основных методов их извлечения. Особое внимание уделено сорбционным методам очистки технологических растворов с попутным извлечением РЗЭ, в том числе фосфорной кислоты от катионных примесей, и используемым для этой цели материалам.

Во второй главе рассматриваются объекты и методы исследования. Представлен перечень реактивов, используемых в исследованиях, физико-химические характеристики сорбентов, описание методик сорбционных исследований, расчета количественных характеристик процесса сорбции, методов анализа и обработки кинетических данных. В работе использована совокупность современных физико-химических инструментальных методов исследований: атомно-абсорбционная спектроскопия, УФ-спектрофотометрия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, тепловая десорбция азота, обладающих высокой надежностью и подходящих для объекта исследования, представленного в диссертации.

В третьей главе приводятся результаты исследований по сорбции лантана, кальция, алюминия и железа из раствора фосфорной кислоты в статических и динамических условиях с использованием различных ионообменных смол и процесса десорбции различными химическими агентами. Исследована кинетика

сорбционного извлечения ионов лантана и алюминия из раствора фосфорной кислоты. В результате исследования разработана принципиальная технологическая схема сорбционного извлечения РЗЭ и катионных примесей из раствора фосфорной кислоты.

В целом, диссертация производит положительное впечатление. Исследование посвящено актуальной проблеме, построено логично, содержит большой экспериментальный материал и обоснованные заключения. Содержание автореферата соответствует основным положениям и выводам диссертации.

Вместе с тем, по содержанию диссертации и автореферата сделаны **следующие замечания:**

1. В литературном обзоре автором отмечены низкие коэффициенты распределения РЗЭ при использовании экстракционных способов и высокая степень извлечения кальция в органическую фазу, что на самом деле не является аксиомой экстракционных процессов. Например, использование Д2ЭГФК обеспечивает высокий коэффициент разделения РЗЭ и отсутствие кальция в экстрагенте.
2. На стр. 64 диссертации автором отмечена вероятность образования комплексных ионов железа и алюминия в фосфорнокислых растворах. Данное утверждение требует дополнительных исследований и подтверждений. Установленным фактом, описанным в зарубежной и отечественной литературе, является наличие гидро- и, в основном, дигидрофосфат-ионов лантаноидов в растворах ФК.
3. В технологических растворах ФК и железо и алюминий, как и ионы РЗЭ, присутствуют в виде ацидокомплексов, однако (согласно термодинамическим данным) алюминий преимущественно существует в виде фторо-, а в основном, сульфатоалюминат ионов. а железо связано во фторидные комплексы, тогда как РЗЭ образуют на 98% растворимые гидрофосфатные комплексы первой и второй ступени координации. В модельных растворах ФК – объекте исследования соискателя - отсутствуют и фторид- и сульфат-ионы, поэтому для получения актуальных сведений было бы желательным введение в

модельные растворы фторидов и сульфатов в соответствующих технологической кислоте концентрациях.

4. (Стр. 66 диссертации) Не смотря на высокую концентрацию фосфат-ионов в растворах ФК РЗЭ не образуют с ними отрицательно заряженных комплексов, возможно образование только положительно заряженных комплексных ионов, что не исключает некоторый сорбционный эффект, который и наблюдал соискатель, например, при использовании смолы MTS 9850. Более вероятно сорбцию РЗЭ смолой с аминными группами объяснить наличием донорно-акцепторных взаимодействий между комплексными ионами РЗЭ и неподеленной электронной парой функциональной группы.

5. Использование разработанной технологической схемы подразумевает достаточно высокие расходы реагентов: 300 г/л нитрата аммония, 20 масс.% раствора щелочи, растворы кислот. Автору следовало бы указать способы их регенерации и пути вторичного использования.

Несмотря на возникшие замечания, рецензируемая диссертационная работа представляется завершенным научным исследованием, отмеченные замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной работы, выполненную на высоком уровне.

Заключение

На основании вышеизложенного можно утверждать, что диссертационная работа Чинь Нгуен Куинь «Сорбционное извлечение РЗЭ и других катионных примесей из раствора фосфорной кислоты» по актуальности, научной новизне, практической значимости и объему исследований является законченной квалификационной работой в которой приведены новые научно-обоснованные технические и технологические решения в области технологии неорганических продуктов и производства редкоземельных металлов, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие промышленности страны. Диссертация соответствует паспорту специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ (п.2 формулы специальности, п. 1, 4 области исследований) 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».

Заведующий кафедрой
физической химии ФГБОУ
«Санкт-Петербургский
горный университет», д.т.н.,
профессор

Черемисина Ольга Владимировна

✓

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»
199106, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия д.2
Рабочий телефон: +7(812) 328-84-92
E-mail: Cheremisina_OV@pers.spmi.ru



Подпись: О.В. Черемисиной
Исполняющий обязанности: Е.Р. Яновицкая
Заведующий отдела технологического производства
" 06 " 04 2021 г.