

ОТЗЫВ

официального оппонента Линникова Олега Дмитриевича на диссертационную работу Титовой Светланы Михайловны «Разработка технологии сорбционного извлечения урана из сульфатно-хлоридных растворов скважинного подземного выщелачивания» представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Актуальность темы исследования.

Растущие потребности в реакторном уране обуславливают необходимость расширения минерально-сырьевой базы. Поэтому разработка и корректировка технологий извлечения урана должна вестись с учетом особенностей вводимых в эксплуатацию месторождений и добываемого сырья. В связи с чем, возникает необходимость в создании новых технологических схем получения урана.

Работа, представленная соискателем Титовой С.М., направлена на создание технологии извлечения урана из продуктивных растворов, получаемых при отработке месторождения Добровольное (АО «Далур») методом сернокислотного скважинного подземного выщелачивания. Переработка продуктивных растворов традиционно осуществляется гидрометаллургическими методами с выделением и концентрированием урана посредством ионного обмена и с последующим осаждением концентрата. Установлено, что месторождение Добровольное характеризуется повышенной минерализацией, и в продуктивных растворах концентрация хлорид-ионов повышается до 9 г/дм³. Эта особенность не позволяет использовать действующие технологические схемы для эффективного извлечения урана из продуктивных растворов. Поэтому работа, представленная Титовой С.М., несомненно, является **актуальной**.

Диссертация представляет собой единую целостную работу, текст написан грамотно и логично, рукопись хорошо структурирована и легко

Вх. №05-19/1-520
от 06.12.19г.

читается. Основное содержание работы изложено в шести главах. Выводы по каждой главе сформулированы отчетливо и ясно.

Во введении диссертации обоснована актуальность работы, приведены поставленные перед соискателем цели и задачи, изложена новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе приведен обзор актуальных литературных источников по существующим методам переработки продуктивных растворов урана. Особое внимание уделено сорбционной технологии, включая отдельные стадии процесса и частные случаи. Освещены применяемые в мировой практике методы нейтрализации десорбатов.

Во второй главе диссертации приводится исчерпывающее описание методик проведения экспериментов, приведен химический состав исследуемых растворов и основные характеристики используемых ионообменных материалов.

Третья глава посвящена исследованию сорбционного извлечения урана из сернокислых продуктивных растворов подземного выщелачивания урана с повышенным до 9 г/дм^3 содержанием хлорид-ионов. Рассчитаны значения сорбционных свойств по отношению к урану ряда анионитов промышленных марок: АМП, TulsionA-233U, LewatitK6367, PuroliteA660, A560 equivalent и AxionitVPA-2. Определено влияние содержания хлорид-ионов в продуктивных растворах на емкостные характеристики ионитов. Построены изотермы сорбции, исследована кинетика сорбции урана. Осуществлен выбор ионита для эффективного извлечения урана из сульфатно-хлоридных растворов без снижения производительности сорбционной установки. Определен состав раствора, обеспечивающего максимальную степень десорбции урана из фазы насыщенного ионита.

В четвертой главе диссертации приведены результаты исследования процесса осаждения концентрата урана из нитратно-сернокислых десорбатов комбинированным методом. Установлено влияние режимов осаждения на химический и фазовый состав полученных концентратов. Ведение процесса

осаждения на первой ступени аммиаком при рН 3,0-4,0, и на второй ступени раствором углеаммонийной солью позволяет получать готовый продукт высокого качества, соответствующий требованиям международного стандарта.

Пятая глава посвящена исследованию влияния режимов ведения процесса осаждения аммиаком на фазовый и химический состав, а также насыпную плотность урановых концентратов. Установлено, что для получения высококачественного готового продукта процесс осаждения необходимо вести методом одновременного сливания при рН 6,7 – 7,0.

В шестой главе предложена принципиальная технологическая схема переработки сульфатно-хлоридных урансодержащих продуктивных растворов, приведены результаты успешно проведенных опытно-промышленных испытаний технологии комбинированного осаждения урана и нейтрализации десорбатов аммиаком.

В заключении приведены общие результаты и выводы, полученные в работе.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения: работа выполнена на современном оборудовании с применением стандартных методик. Результаты лабораторных экспериментов подтверждены опытно-промышленными испытаниями и представлены на российских и международных конференциях.

Оценка содержания диссертации

Текст диссертации изложен на 175 страницах, содержит 64 рисунка, 34 таблиц, состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 161 наименования.

Литературный обзор представлен на 21 странице. В нём рассмотрены существующие способы переработки серноокислых продуктивных растворов урансодержащих растворов, а также различные методы извлечения урана из хлоридсодержащих растворов. На основании анализа литературных данных сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

Автореферат отражает содержание, основные идеи и выводы диссертации.

Результаты, полученные в диссертации Титовой С.М., **опубликованы** в 10 научных работах, в том числе в 3 статьях в рецензируемых научных журналах перечня ВАК и международных баз цитирования Scopus и Web of Science, и в 6 тезисах докладов конференций. По технологии осаждения урана аммиаком получен 1 патент РФ, что также подчеркивает **практическую значимость** представленной работы.

Научная новизна исследования заключается в том, что впервые получены значения основных сорбционных характеристик винилпиридинового анионита AxionitVPA-2 по отношению к урану и раскрыт механизм сорбции урана данным анионитом при извлечении из сульфатно-хлоридных растворов. Установлено, что механизмы сорбции урана анионитом AxionitVPA-2, переведенным в хлоридную или сульфатную рабочую формы, одинаковы: металл извлекается из сульфатно-хлоридных растворов по ионообменному механизму в виде комплекса $[U_2O_5(SO_4)_2]^{2-}$ и по реакции присоединения в виде катиона UO_2Cl^+ . Рассчитаны значения степени десорбции урана из фазы насыщенного анионита AxionitVPA-2 растворами различного состава. Наиболее эффективно ведение процесса десорбции урана смешанным раствором нитрата аммония (85 г/дм^3) и серной кислоты (25 г/дм^3). Предложен комбинированный метод осаждения урановых концентратов и полученных десорбатов, который заключается в нейтрализации полученных десорбатов на первой стадии аммиаком и на второй стадии – растворами углеаммонийной соли. Определен фазовый и элементный состав концентратов урана, полученных комбинированным методом осаждения – образцы концентратов соответствуют требованиям международного стандарта ASTM C 967-13. Выявлено влияние режимов ведения процесса на элементный и фазовый состав урановых концентратов при осаждении аммиаком.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработанная технология сорбционного извлечения урана из сульфатно-хлоридных растворов предложена к внедрению в производственный цикл АО «Далур» для переработки продуктивных растворов месторождения Добровольное. Исследованные методы осаждения и выбранные режимы ведения процессов позволяют получать концентраты высокого качества, соответствующего международному стандарту, успешно прошли опытно-промышленные испытания и внедрены в производство.

В ходе знакомства с текстом рукописи и авторефератом у оппонента возник ряд вопросов и замечаний по существу представленной работы:

1. Чем объясняется повышение сорбционной ёмкости ионитов при переводе их из сульфатной формы в хлоридную (табл. 1 автореферата, стр. 12)? Объяснение этого эффекта обменной реакцией (3) на стр. 60 диссертации не совсем корректно. Так, в написании этой реакции не соблюдается баланс зарядов: в левой части имеется положительный ион, а в правой - заряд куда-то исчезает. Возможно, причина наблюдаемого явления кроется в различии констант равновесия при обмене сульфат- и хлорид-ионов исследованными ионитами (хлорид-ионы «легче» замещаются ионами урана в матрице ионита, чем сульфат-ионы)?

2. Чем обусловлена полоса при 619 см^{-1} в ИК-спектре ионита Axionit VPA-2 в SO_4^{2-} - форме (кривая 1 на рис. 1 автореферата, стр. 13)? Почему эта полоса исчезает при переводе ионита в Cl^- - форму?

3. Название табл. 3.6 диссертации (стр. 70) не совсем корректно. Тут меняется не ёмкость ионитов, а величина сорбции урана.

4. В написании реакции (4) на стр. 73 диссертации допущена ошибка: молекула ионита в правой части реакции должна быть нейтральной.

5. Почему не проведена обработка данных по сорбции, представленных на рис. 3.11 диссертации (стр. 73) по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха?

6. К сожалению, некоторые сокращения в тексте диссертации не расшифрованы. Например, ПОЕ, ДОЕ, ПДОЕ, ГП и др. Имеются также некоторые опечатки.

7. Почему для десорбции были выбраны растворы хлорида натрия, углеаммонийной соли и нитрата аммония? Почему не использовали сульфат натрия или серную кислоту?

8. Чем был обусловлен выбор десорбирующего раствора из смеси серной кислоты и нитрата аммония?

9. Почему не были проведены десорбционные эксперименты с раствором нитрата аммония?

10. На стр. 92 диссертации приведены реакции (7) и (8), описывающие десорбцию урана смешанным раствором серной кислоты и нитрата аммония. Однако из этих реакций не ясна роль серной кислоты в этом процессе. Почему нельзя проводить десорбцию монораствором нитрата аммония?

11. Чем обусловлена необходимость многостадийного осаждения урана из растворов десорбата? Почему нельзя вести процесс в одну стадию?

12. Возможно в подписи к рис. 5.9 диссертации (стр. 121) допущена опечатка, т.к. с увеличением рН кривые интегрального распределения смещаются вправо, что указывает на рост среднего диаметра частиц, а в тексте диссертации написано о смещении влево.

13. В схеме на рис. 6.1 диссертации (стр. 136) перепутаны обозначения потоков раствора.

Выше перечисленные замечания не снижают общего положительного впечатления от работы соискателя. Диссертация на тему «Разработка технологии сорбционного извлечения урана из сульфатно-хлоридных растворов скважинного подземного выщелачивания» является самостоятельной законченной научно-квалификационной работой и **полностью соответствует** требованиям Положения о совете по защите диссертаций в УрФУ (п. 27) и п. 9 Положения о присуждении учёных

степеней в УрФУ, утверждённого приказом ректора от 21 октября 2019 г. № 879/03, а Титова Светлана Михайловна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Заведующий лабораторией неорганического синтеза ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
доктор химических наук



Линников Олег Дмитриевич

05.12.2019

Почтовый адрес: 620990, г. Екатеринбург, ГСП, ул.Первомайская, 91,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.

Телефон: 8(343) 362-35-19, адрес электронной почты: linnikov@mail.ru

Подпись Линникова О.Д. заверяю:

ученый секретарь ИХТТ УрО РАН

доктор химических наук



Т.А. Денисова