

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Кириллова Сергея Владимировича

«Физико-химические основы интенсификации процесса извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.8.

Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

В Российской Федерации при производстве фосфорсодержащих минеральных удобрений используют апатитовый концентрат, получаемый в процессе обогащения апатитовых руд. Экстракцию фосфора из сырья проводят минеральными кислотами, чаще фосфорной и серной и реже азотной, при этом образуется большое количество отхода – фосфогипса. В настоящее время в России на действующих аммофосных производствах за все годы их функционирования скопилось более 500 млн. т фосфогипса. Накопление такого количества требует создание отвалов фосфогипса, которые занимают большие площади земель и даже при правильном хранении отвалов наносится вред окружающей среде. Проблема утилизации фосфогипса возникла еще во второй половине прошлого столетия.

Основу фосфогипса составляет сульфат кальция, содержание которого в отходе достигает 94%, что соответствует ГОСТ 013 – 82, позволяет отнести к гипсовому сырью I сорта. Фосфогипс кроме основного компонента сульфата кальция содержит примеси: фосфаты, полуторные оксиды, соединения стронция и фтора, редкоземельные элементы. Содержание редкоземельных элементов в фосфогипсе дает возможность разрабатывать новые технологии по извлечению редкоземельных элементов.

В этой связи, постановка цели диссертационной работы Кириллова С.В. **обоснована**, а ее тема, несомненно, **актуальна** и важна для создания новых технологий извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса.

Результаты, полученные в диссертационной работе, обладают **научной новизной**, так как способствуют развитию теоретических представлений

механической и химической активации для повышения извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса сорбционным выщелачиванием.

В диссертации на основании анализа литературных источников сделан вывод, что для эффективного использования фосфогипса необходимо разработать комплексную технологию его переработки с целью извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ) и использования отмытого фосфогипса в строительной индустрии.

Автором с использованием современных физико-химических методов: сканирующей электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом (СЭМ РСМА), рентгеноструктурным анализом (РСА), инфракрасной спектроскопией (ИК), дифференциально-термическим анализом (ТГА) и ВИМС, определены конечные формы нахождения РЗЭ как в «свежих» отходах производства ЭФК так и в «лежалых» образцах фосфогипса.

Автором впервые установлено, что в полугидрате сульфата кальция редкоземельные элементы распределены равномерно по всему объему кристалла. Показано, что по дигидратной технологии РЗЭ распределение внутри минерала той части РЗЭ, которая сокристаллизовалась с дигидратом сульфата кальция, неравномерно, т.е. происходит обогащение по лантаноидам ближе к его поверхности. Такое обогащение обусловлено изменением фазового состава минерала с переходом от дигидратной формы в центре кристалла к полугидратной модификации у поверхности. По полугидратной технологии, РЗЭ преимущественно входят в кристаллическую фазу сульфата кальция.

Доказано с использованием метода времяпролетной вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) возможность вхождения лантаноидов в структуру минерала по механизму гетеровалентного замещения при кристаллизации фосфополугидрата кальция.

Автором показано заметное влияние на свойства фосфогипса и эффективность извлечения из него РЗЭ механоактивации. Установлено, что

при продолжительности механоактивации от 1 до 60 мин. происходит увеличение доли частиц размером менее 10 мкм с 7 до 68%. При увеличении частоты вращения вала мельницы с 200 до 3000 об./минуту происходит увеличение доли частиц размером менее 10 мкм от 13 до 34%. Рентгенографическим исследованием установлено повышение эффективности выщелачивания связано с увеличением микродеформаций кристаллической решетки и увеличением удельной поверхности.

Также автором разработан метод сорбционного выщелачивания РЗЭ из фосфогипса. Доказано, что использование этого процесса обеспечивается полнота извлечения лантаноидов за счет смещения равновесия и повышения кислотности раствора, которая обеспечивается десорбированными из катионита ионами водорода.

Установлено, что при сорбции РЗЭ из пульп используются макропористые сульфокатиониты, обладающие большей механической прочностью по сравнению с сульфокатионитами гелевого типа. Равновесие при сорбции из пульпы фосфогипса устанавливается значительно медленнее, чем при сорбции из растворов. При десорбции РЗЭ из фазы насыщенного катионита используют растворы солей натрия, аммония и кальция различной концентрации.

Комплексный подход к решению поставленных задач, использование современного исследовательского оборудования, грамотная интерпретация полученных экспериментальных данных, соответствие результатов экспериментов проведенных в лабораторных и промышленных условиях обуславливают **достоверность** представленных в диссертационной работе данных.

К достоинствам диссертационной работы следует отнести ее **практическую значимость**, так как разработанные методы и технологическая схема извлечения РЗЭ из фосфогипса АО «СУМЗ», позволила получить коллективный концентрат РЗЭ и фосфогипс, пригодный для использования в строительной индустрии. Технология апробирована на

специально созданной укрупненной экспериментальной установке. По результатам испытаний разработанной технологии составлена балансовая схема переработки фосфогипса и подготовлено ТЭО создания производства комплексной переработки на АО «СУМЗ» мощностью 500 тыс. тонн/год.

Диссертационная работа хорошо структурирована, обладает внутренним единством, достаточно компактна, легко читается. Ее **выводы, основные положения и рекомендации научно обоснованы**. Поставленная цель и связанные с ней задачи соискателем достигнуты. Тема диссертации соответствует заявленной научной специальности. Основные результаты диссертационной работы в полной мере отражены в 10 публикациях, в том числе в 3 статьях входящих в международные реферативные базы данных и систем цитирования Web of Science и Scopus, а также прошли апробацию на 6 научных всероссийских и международных конференциях, что также подтверждает достоверность полученных автором результатов. Содержание автореферата полностью соответствует тексту диссертации. Автореферат дает полное представление о вкладе автора, новизне и значимости результатов.

Результаты работы могут быть использованы на действующих аммофосных предприятиях и в научных организациях, занимающихся утилизацией фосфогипса, в высших учебных заведениях химико-технологического профиля при чтении лекционных курсов по извлечению РЗЭ.

Тем не менее, диссертация не лишена недостатков. Вот некоторые из них:

1. В пункте 4.1.2 для исследования сорбционного выщелачивания РЗЭ из фосфогипса выбраны два катионита фирмы Purolite: С 150 и SGC 650. Чем обусловлен выбор этих катионитов?

2. В таблице 4.9 представлены результаты расчетов содержания ионов лантана, кальция, алюминия, железа, фосфат-иона и фтора в растворе выщелачивания в зависимости от pH. Согласно полученным данным делается

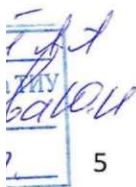
вывод: «...наибольшее влияние на сорбцию РЗЭ сульфокатионитом оказывают железо(III), алюминий и кальций». Почему эти катионы в большей степени оказывают влияние на сорбцию РЗЭ?

3. В таблице 4.12 представлены значения параметров изотермы сорбции лантана на катионите Purolite C 150 по уравнениям Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина – Радужкевича, Темкина, Флори – Хаггинса. Согласно данным рисунка 4.8 коэффициент корреляции модели Ленгмюра 0,9883, а в таблице записано значение 0,9739; для модели Фрейндлиха $R^2 = 0.9739$, а в таблице 0,9883.

Указанные замечания не снижают ценности выполненной работы. Диссертация «Физико-химические основы интенсификации процесса извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса» является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных С.В. Кирилловым исследований представлены научно обоснованные технологические решения проблем сорбционного извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса, имеющие существенное значение для развития народного хозяйства страны, что соответствует требованиям п.9 Положения о присуждении учёных степеней в ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», а её автор, Кириллов Сергей Владимирович заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Официальный оппонент,
заведующая кафедрой общей и
специальной химии,
доктор химических наук

Людмила Пимнева Людмила Анатольевна



Пимнева Людмила Анатольевна,
заведующая кафедрой «Общей и специальной химии» ФГБОУ ВО
«Тюменский индустриальный университет», Строительный институт,
д.х.н. по специальности 05.17.02 –Технология редких, рассеянных и
радиоактивных элементов, профессор.

Адрес: 625000, Российская Федерация, г.Тюмень, ул.Луначарского, д.4,
каб.916

Телефон: 8(3452)28-39-20, сот. 8-9044-966-664

Эл. почта: pimnevala@tyuiu.ru

Организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Тюменский индустриальный
университет»,

Почтовый адрес: 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38, тел.: 8(3452)28-36-
70. Факс: 8(3452)28-36-60. E-mail: general@tyuiu.ru