

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Кириллова Сергея Владимировича

на тему: «Физико-химические основы интенсификации процесса

извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса»

по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных

и радиоактивных элементов

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Актуальность избранной темы определяется проблемой утилизации фосфогипса в России посредством комплексной переработки компонента с извлечением содержащихся в нем полезных элементов и последующим использованием основной части в строительной индустрии. Кроме того, существует практика использования фосфогипса при производстве вяжущих, серной кислоты, сульфата аммония, в сельском хозяйстве, а также как источника получения редкоземельных металлов.

Цель работы заключалась в научном обосновании использования механической и химической активации для повышения извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса сорбционным выщелачиванием.

Степень разработанности проблемы исследования определяется существующими гидрометаллургическими схемами переработки многокомпонентных растворов, как правило, сложных и многостадийных, поскольку извлекаемые металлы в небольших концентрациях необходимо выделить и сконцентрировать на фоне макроколичеств нежелательных элементов-примесей, а применяемые методы механической и химической активации также не вполне селективные.

Для достижения поставленной цели необходимо **решить ряд задач**, среди которых:

– определение возможных формы нахождения РЗЭ в «лежалых» (взятых с

отвала) и «свежих» образцах фосфодигидрата и фосфополугидрата;

– изучение влияния предварительной механической активации на структурные изменения фосфогипса и, соответственно, на степень извлечения РЗЭ в раствор в процессе сернокислотного выщелачивания;

– исследование процесса извлечения РЗЭ и ионов сопутствующих примесей (F^- , PO_4^{2-}) из фосфогипса способом сорбционного выщелачивания;

– разработка принципиальной технологической схемы переработки фосфогипса для извлечения из него редкоземельных элементов, с апробацией в формате укрупненных испытаний.

Разработанные **научные положения** характеризуются высокой степенью обоснованности, в частности, механической и химической активации фосфогипса:

– изучены особенности состава, строения и морфологии как «свежих» образцов фосфополугидрата и фосфодигидрата, так и образцов, взятых с отвала;

– установлены существенные различия в описании термодинамических и кинетических параметров процесса сорбционного выщелачивания РЗЭ из фосфогипса и сорбции РЗЭ из сульфатных растворов катионитом;

– предложена оригинальная методика изучения распределения РЗЭ в объёме кристаллов сульфата;

– доказано равномерное распределение редкоземельных элементов по всему объёму кристалла полугидрата сульфата кальция;

– подтверждено увеличение степени извлечения РЗЭ из фосфогипса после предварительной механической активации;

– сорбция РЗЭ из слабокислых сульфатных растворов и сернокислой пульпы удовлетворительно описывается изотермой Ленгмюра и изотермой Фрейндлиха, соответственно.

Практические рекомендации, следующие из выявленных закономерностей сорбции фосфат– и фторид–ионов из пульпы фосфогипса на слабоосновном анионите А 100 в диапазоне $pH = 0,85–1,5$, заключаются в

обосновании способов очистки при переработке промышленных растворов различного происхождения и состава. На основании проведенных исследований разработана технологическая схема извлечения РЗЭ из фосфогипса АО «СУМЗ», с получением коллективного концентрат РЗЭ и фосфогипса, пригодного для использования в строительной индустрии.

Среди основных **положений, подлежащих защите**, следует выделить:

– результаты исследований состава и форм нахождения РЗЭ в полугидрате и дигидрате фосфора;

– последствия влияния режимов предварительной механической активации на структурные изменения фосфогипса и его реакционную способность;

– обоснование возможности извлечения лантаноидов из сернокислой пульпы при сорбционном выщелачивании фосфогипса с использованием макропористого катионита в H^+ -форме.;

– технологическая схема извлечения РЗЭ из фосфогипса АО «СУМЗ», позволяющая получать коллективный концентрат карбонатов РЗЭ и технологический фосфогипс.

Достоверность полученных результатов, выводов и рекомендаций гарантируется сходимостью результатов опытных и расчетных данных, воспроизводимостью результатов анализов, полученных посредством сертифицированных физико–химических методов. Основные результаты подтверждены в ходе полупромышленных испытаний на «СУМЗе».

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 218 источников, содержит 184 страницы машинописного текста, 70 рисунков, 48 таблиц.

Введение включает актуальность и степень разработанности выбранной темы; цели и задачи исследования; положения научной новизны и практической значимости; основные положения, выносимые на защиту; апробация диссертационной работы.

В первой главе проведен критический анализ существующих способов извлечения РЗЭ из различных форм фосфогипса. Показано, что кислотные методы пригодны для перевода РЗЭ в растворы. Перспективным является использование для выщелачивания сернокислых растворов, которые проще утилизировать на предприятиях, перерабатывающих апатитовый концентрат.

Вторая глава посвящена исследованию промышленных образцов фосфогипса для определения форм нахождения в них РЗЭ. Изучались промышленные образцы: фосфогипса с отвала, полученного по дигидратной технологии (далее – ФДГ); фосфогипс, полученный по полугидратной технологии (далее – ФПГ). Свежие образцы фосфогипса были синтезированы в лаборатории по методике воспроизводящей полугидратный и дигидратный режимы получения. Для уточнения полученных результатов были исследованы образцы ФДГ и ФПГ методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Для «свежего» фосфодигидрата (ФДГ) характерно образование самостоятельных стронциевых фаз, обогащенных РЗЭ, барием и щелочными металлами, в частности калием, что подтверждает ранее сделанные выводы о возможном осаждении двойных сульфатов РЗЭ с щелочными металлами, либо о соосаждении РЗЭ и стронция в их присутствии. Не исключается присутствие отдельных фаз фосфатов РЗЭ. В случае «свежего» фосфополугидрата (ФПГ) также отмечено присутствие самостоятельных стронциевых фаз с невысоким содержанием. В структуре фосфополугидрата наблюдается повышенное содержание фосфора и стронция.

Третья глава посвящена изучению влияния предварительной механической активации на извлечение редкоземельных элементов в раствор при сернокислотном выщелачивании. Дается оценка запасенной при «мокрой» механической активации фосфогипса энергии, влияющей на его химическую активность, и влиянии на степень извлечения РЗЭ из фосфогипса, активированного при оптимальных условиях.

Установлено, что увеличение продолжительности активации от 1 до 60 мин. сопровождается повышением доли частиц крупностью менее 10 мкм с 7 до

68 %, а возрастание частоты вращения вала мельницы с 200 до 3000 об./минуту приводит к увеличению доли частиц крупностью менее 10 мкм с 13 до 34 %. Поскольку продолжительность активации оказывает наибольшее влияние на фосфогипс, то оценку запасенной энергии (реакционной способности) поверхностью фосфодигидрата проводили по этому параметру.

В четвертой главе рассмотрен способ сорбционного выщелачивания РЗЭ из фосфогипса. При кислотном или солевом выщелачивании для выведения извлекаемого металла из реакционного раствора используется сорбция на ионитах или активных углях, осуществляемая непосредственно из пульпы. В случае применения сорбционного выщелачивания сохраняется градиент концентрации ионов на межфазной границе и в объеме раствора на достаточно высоком уровне, что обеспечивается выводом продуктов выщелачивания из реакционной зоны в фазу ионита. Это приводит и к повышению скорости процесса (до в 2–3 раз), и увеличивает степень извлечения металлов (на 10–20 %). В исследовании использовался фосфогипс АО «СУМЗ» – отход производства экстракционной фосфорной кислоты из апатитового концентрата высокотемпературным дигидратным методом.

В пятой главе приведены результаты отработки технологических решений по сорбционному выщелачиванию РЗЭ из фосфогипса как на макетной установке, так и результаты испытаний на экспериментальной установке, смонтированной на производственном участке ООО «Новая Металлургия». Было переработано 46 тонн фосфогипса АО «СУМЗ» и получено около 110 кг продукции в виде коллективного концентрата карбонатов РЗЭ. Полученный после извлечения РЗЭ и отмывки от примесей фосфогипс соответствовал 1 сорту гипсового сырья. Продукты переработки фосфогипса АО «СУМЗ» предложены в качестве сырья при производстве гипсовых вяжущих. Опытные партии гипсовых вяжущих, полученные низкотемпературным обжигом и автоклавной обработкой фосфогипса, соответствовали требованиям «Вяжущие гипсовые. Технические условия».

Гипсовое вяжущее, полученное низкотемпературным обжигом, имеет марку Г-7, по автоклавной технологии – Г-10 и более.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Научные результаты исследования можно рекомендовать к использованию в качестве учебно-методических материалов при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Металлургия цветных металлов».

Изложенные в диссертации технологические разработки необходимо использовать при реконструкции существующих или организации новых производств по комплексной переработке фосфогипса различного состава.

Замечания и вопросы по диссертационной работе Кириллова С.В.

1. Каков возможный состав отдельных фаз фосфатов РЗЭ, представленных в «свежем» фосфодигидрате (ФДГ-2), и стронциевых фаз в «свежем» фосфополугидрате (ФПГ-2)?

2. Что можно сказать о градиенте концентрации РЗЭ на поверхности и в глубине кристаллов сульфата кальция образцов ФДГ-2 и ФПГ-2.

3. Какие дополнительные факторы, кроме ингибирующего влияния лантаноидов на гидратацию ПСК, могут способствовать образованию фазы бассанита в синтезируемых дигидратах сульфата кальция?

4. При каких условиях возможно проявление стерического фактора, приводящего к неравномерному распределению примесей (La, Ce, Sr, Na) по глубине в кристаллах ПСК-La и ПСК-Ce?

5. Чем объясняется увеличение скорости процесса выщелачивания при механической активации, при том, что автор предполагает, что лимитирующей стадией процесса является пленочная диффузия на границе ионит-раствор, поскольку твердые частицы гипса повышают вязкость реакционной массы?

6. Количество перешедших в фосфогипс радионуклидов достаточно, чтобы получаемые оксиды РЗЭ являлись продуктом повышенной удельной активности, в связи с этим, производилась ли количественная оценка данного показателя?

7. Чем обусловлен выбор образца фосфогипса ФДГ-1 для изучения влияние механической активации на извлечение РЗЭ при выщелачивании раствором серной кислоты?

8. Представляет интерес оценка экономической целесообразности и преимуществ предлагаемых автором технологических решений в сравнении с аналогичными показателями для других известных способов извлечения РЗМ из фосфогипса.

Заключение

Несмотря на ряд замечаний, имеющих частный, зачастую дискуссионный, характер и не снижающих общую положительную оценку, представленная на рассмотрение диссертация может быть классифицирована как выполненная на высоком научном уровне и обладающая достаточной практической ценностью законченная научно-квалификационная работа. Диссертация соответствует специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов и отрасли технические науки, по которым она представлена к защите.

Работа оформлена в соответствии с требованиями ГОСТ Р 7.0.11–2011 «Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления», изложена хорошим литературным языком, отличается логичностью заключений, целостностью замысла и завершённой его реализации. Сделанные выводы и рекомендации достоверны и сомнений не вызывают. Полное представление о содержании работы дают автореферат и десять опубликованных работ: три статьи в изданиях из перечня ВАК; семь статей в сборниках.

Исходя из проведённой оценки актуальности избранной проблемы, степени обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверности и новизны, научной и практической ценности изложенных материалов следует заключить, что в представленной работе изложены новые научно обоснованные технологические решения, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие 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: доктор технических наук, старший научный сотрудник, главный специалист Исследовательского центра АО «Уралэлектромедь»



Мальцев
Геннадий
Иванович

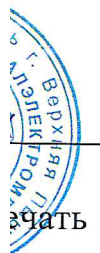
624091, Россия, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, Успенский проспект, дом 1, АО «Уралэлектромедь»

Телефон: (34368) 4-26-26; Факс: (34368) 4-60-96; E-mail: mgi@elem.ru

22 декабря 2021 г.

Подпись Г.И. Мальцева заверяю:

Начальник отдела кадров
АО «Уралэлектромедь»



Шарипова Н.Л.