

ОТЗЫВ

Михеенкова Михаила Аркадьевича, ст. науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН, канд. техн. наук на диссертацию 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

Цель работы: Научное обоснование использования механической и химической активации для повышения извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса сорбционным выщелачиванием.

Актуальность: Актуальность работы обусловлена необходимостью комплексной переработки фосфогипса с извлечением дефицитных РЗЭ.

Научная новизна: В качестве научной новизны к защите выносятся:

- Разработана оригинальная методика изучения распределения РЗЭ в объёме кристаллов сульфата кальция методом времяпролетной вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС).

- Методом ВИМС впервые установлено, что в полугидрате сульфата кальция редкоземельные элементы распределены равномерно по всему объёму кристалла. Показано, что обогащение по примесям, в том числе РЗЭ, увеличивается от центра кристалла дигидрата к поверхности, что связано с изменением его структуры и появлением фазы полугидрата. В центральной части кристалла двуводного сульфата кальция примеси практически отсутствуют.

- Установлено, что предварительная механоактивация увеличивает степень извлечения РЗЭ из фосфогипса. С помощью рентгеноструктурного анализа определено, что основной вклад в реакционную способность механоактивированного в воде фосфогипса вносит энергия, затраченная на изменение межплоскостных расстояний, и энергия, запасенная в виде микродеформаций.

- Установлено, что в отличие от сорбции РЗЭ из слабокислых сульфатных растворов, удовлетворительно описываемой изотермой Ленгмюра, сорбция РЗЭ из сернокислой пульпы предпочтительнее описывается изотермой Фрейндлиха. Кинетика сорбции РЗЭ из сернокислой пульпы фосфогипса лимитируется пленочной кинетикой, вследствие изменения реологических свойств системы (увеличение вязкости раствора) и увеличения, соответственно, эффективной толщины диффузионного слоя. Определены кинетические и термодинамические параметры сорбции ионов РЗЭ из пульпы фосфогипса при различных условиях. Определена энергия активации процесса.

Практическая ценность работы:

- С помощью комплекса физико-химических методов, таких как сканирующая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом (СЭМ РСМА), рентгеноструктурный анализ (РСА), инфракрасная спектроскопия (ИК), дифференциально-термический анализ (ТГА) и ВИМС, изучены особенности состава, строения и морфологии как «свежих» образцов фосфополугидрата и фосфодигидрата, так и образцов, взятых с отвала.

- Использование метода ВИМС позволило получить обладающие новизной результаты по распределению РЗЭ и примесей в объёме кристаллов сульфата кальция. Показано, что при кристаллизации фосфодигидрата сульфата кальция редкоземельные элементы в основном обогащают фазу целестина. Доказана возможность вхождения лантаноидов в структуру минерала по механизму гетеровалентного замещения при кристаллизации фосфополугидрата кальция.

- Для повышения степени извлечения РЗЭ из фосфогипса предложен метод сорбционного выщелачивания, включающий две параллельные гетерогенные реакции, протекающие на границе раздела фаз: фосфогипс-раствор и раствор-катионит. Установлены существенные различия в описании термодинамических и кинетических

параметров процесса сорбционного выщелачивания РЗЭ из фосфогипса и сорбции РЗЭ из сульфатных растворов катионитом.

- Показано, что сорбционная очистка от фосфат- и фторид- ионов пульпы фосфогипса возможна только с использованием слабоосновного анионита А 100 в диапазоне $pH=0,85-1,5$. Остальные использованные в работе аниониты различной основности являются малоперспективными для этой цели.

- На основании проведенных исследований разработана технологическая схема извлечения РЗЭ из фосфогипса АО «СУМЗ», позволяющая получать коллективный концентрат РЗЭ и фосфогипс, пригодный для использования в строительной индустрии. Технология включает предварительную механоактивацию пульпы фосфогипса с последующим сорбционным выщелачиванием из нее РЗЭ и осаждением из раствора десорбции коллективного концентрата РЗЭ.

Замечания:

В научной новизне указывается, что обогащение по РЗЭ увеличивается от центра кристалла к поверхности. Не совсем понятно, о чем идет речь? Что подразумевается под центром кристалла, поскольку дигидрат сульфата кальция имеет моноклинную сингонию и слоистую кристаллическую структуру в виде двойных анионно-катионных слоев, связанных кристаллогидратной водой.

В этой же части научной новизны сказано об изменении структуры дигидрата сульфата кальция и появлении полугидрата. О каком изменении структуры идет речь? Откуда в структуре дигидрата появился полугидрат?

В практической значимости указано, что изучены свежие пробы полугидрата фосфогипса. Известно, что ОАО «СУМЗ» работал по дигидратной технологии, а суперфосфатный цех ОАО «СУМЗ» не работает уже более 10 лет. Где автор взял «свежие пробы» полугидрата?

Заключение: Несмотря на замечания, работа Кириллова С.В. выполнена на высоком научно-техническом уровне и по своему содержанию соответствует паспорту специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов. По своей актуальности, научной новизне и практической значимости полностью отвечает требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ а ее автор, Кириллов Сергей Владимирович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Старший научный сотрудник ИМЕТ УрО РАН, к.т.н.

/Михеенков М.А./

Подпись Михеенкова М.А заверяю:
Ученый секретарь ИМЕТ УрО РАН, к.х.н.

/Долматов А.В./