

УТВЕРЖДАЮ

Врио ректора федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования
«Санкт-Петербургский технологический
институт (технический университет)»

Шевчик А.П. Шевчик
«07» сентября 2020 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации – федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет)» на диссертацию Федорова Александра Томасовича на тему: «Разделение редкоземельных металлов методом экстракции на индивидуальные компоненты в процессе переработки апатитового концентрата», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – металлургия черных, цветных и редких металлов

Актуальность темы диссертации

Хотя суммарное содержание редкоземельных металлов (РЗМ) в апатитах Кольского полуострова, как правило, не превышает 1 масс. %, масштабы переработки апатитовых концентратов на минеральные удобрения позволяют рассматривать их как весьма перспективный сырьевой источник лантаноидов.

В процессе переработке апатитовых концентратов по наиболее распространенной сернокислотной технологии большая часть содержащихся в них РЗМ остается в твердом остатке – фосфогипсе, 20–40 % переходит в растворы фосфорной кислоты, которые идут на получении удобрений. При этом в растворы переходят преимущественно наиболее востребованные лантаноиды тяжелой подгруппы. Это делает весьма заманчивым организацию попутного извлечения РЗМ из растворов фосфорной кислоты, получаемой в ходе сернокислотного разложения апатитовых концентратов. В то же это время реальные растворы фосфорной кислоты имеют весьма сложный состав, что вызывает существенные затруднения при разработке технологии

273-9
15.09.20

избирательного извлечения из них РЗМ. Применение классического осадительного способа, заключающегося в частичной нейтрализации фосфорной кислоты известковым молоком или аммиаком, позволяет перевести в твердую фазу не более 50–80 % присутствующих в них РЗМ с получением твердых продуктов с содержанием РЗМ 6–20 %, дальнейшая переработка которых достаточно трудоемка. В связи с этим действующая на большинстве заводов сернокислотная технология переработки апатитовых концентратов не предусматривает попутного извлечения лантаноидов, и они подвергаются техногенному рассеянию.

К числу наиболее эффективных методов извлечения и разделения РЗМ из растворов различного состава относятся методы жидкостной экстракции. Однако экстракция РЗМ, особенно тяжелой подгруппы, из фосфорнокислых растворов изучена далеко не достаточно.

В связи с этим тема диссертационной работы Федорова А.С., посвященной разработке экстракционной технологии не только извлечения иттербия, эрбия, диспрозия и иттрия, но и их разделения с получением соединений индивидуальных РЗМ с применением в качестве экстрагента ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК), является весьма актуальной.

Аналитический обзор литературы, представленный автором, ориентирован на цели настоящей работы, содержит ряд выводов, аргументирующих актуальность диссертационного исследования, и обосновывает выбор Д2ЭГФК в качестве экстрагента для решения поставленной задачи.

Соответствие диссертационной работы выбранной научной специальности

Содержание диссертационной работы Федорова А.Т. соответствует пунктам 4, 5, 7 и 13 паспорта научной специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов.

Конкретно п. 4. «Термодинамика и кинетика металлургических процессов» соответствует содержанию глав 1, 3 и 4 диссертационной работы, п. 5. «Металлургические системы и коллективное поведение в них различных элементов» соответствует содержанию главы 3 диссертационной работы, п. 7. «Тепло- и массоперенос в низко- и высокотемпературных процессах» соответствует содержанию глав 1, 3 и 4 диссертационной работы, а также п. 13. «Гидрометаллургические процессы и агрегаты» соответствует содержанию глав 3, 4 и 5 диссертационной работы соискателя.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Представленная к защите диссертация Федорова А.Т. изложена на 159 страницах печатного текста, состоит из оглавления, введения, 5 глав основного текста, заключения и приложения, в котором приведена принципиальная технологическая схема процесса, описание которой почему-то приведено в основной части. Она включает в себя подробное описание теоретического и экспериментального материала и использованных методов исследований.

Достоверность полученных результатов подтверждается большим объемом проведенных исследований, использованием надежных классических и современных методов анализа, хорошей сходимостью данных, полученных при работе с индивидуальными растворами РЗМ и растворами, содержащими смеси изучаемых компонентов.

Вынесенные на защиту положения и сделанные по работе выводы и рекомендации вполне обоснованы в тексте диссертационной работы.

Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на 5 международных конференциях и достаточно полно отражены в 15 публикациях, в том числе 2 публикациях в рецензируемых изданиях, рекомендованных Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, 6 публикациях в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus и WoS, и в двух патентах на изобретения.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

Научная новизна работы

Предмет научной новизны диссертационной работы составляют, прежде всего:

- полученные автором новые данные об особенностях экстракции иттербия, эрбия, диспрозия и иттрия растворами ДЭГФК в керосине из растворов с высокой концентрацией фосфорной кислоты, включая данные о влиянии концентрации экстрагента, соотношении объемов фаз, продолжительности контакта фаз и т. д.;

- выявленные различия в сродстве этих металлов к экстрагенту при экстракции из фосфорнокислых растворов;

- данные о влиянии концентрации серной кислоты на реэкстракцию каждого из компонентов из органической фазы.

Это позволило обосновать условия не только извлечения указанных РЗМ, но и их разделения.

Новым является и данные об отрицательном влиянии железа(III) и титана(IV) на извлечение РЗМ вследствие их соэкстракции, и предложение

проводить очистку экстрактов от железа(III) и титана(IV) путем их обработки растворами щавелевой кислоты, а также данные о влиянии трибутилфосфата, введенного в экстракт, на полноту экстракции иттрия.

Новизна предложенных автором технических решений подтверждена двумя патентами РФ на изобретения.

Практическая значимость работы

Практическое значение работы заключается в том, что в результате ее выполнения:

- разработан экстракционный процесс извлечения представителей РЗМ тяжелой подгруппы: иттербия, эрбия, диспрозия и иттрия из растворов фосфорной кислоты, получаемой в результате сернокислотного разложения апатитовых концентратов, и их разделения на индивидуальные компоненты, эффективность которого подтверждена результатами укрупненных лабораторных испытаний на реальных производственных растворах Балаковского филиала АО «Апатит»;

- предложена принципиальная технологическая схема процесса и приведено ее описание.

Результаты рассмотренной диссертационной работы могут представить интерес для ряда вузов, научно-исследовательских и производственных организаций. С ними следует ознакомить Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова (в составе Российского технологического университета МИРЭА), АО "Гиредмет" ГНЦ РФ, АО "Институт "Гинцветмет", ООО НПК «Русредмет», а также производителей фосфорных минеральных удобрений, таких как, ФосАгро, АО «Апатит», ЕвроХим, Sinochem, EFFCO, Potash Corp., Mosaic.

При рассмотрении диссертации возникли **следующие замечания.**

1. Автор называет определенные им в работе константы экстракции термодинамическими, в то время как в уравнении, по которому вычисляли значения констант (уравнение 3.2 в тексте диссертации и 2 в автореферате), в шкале активности фигурируют только равновесное содержание того или иного лантаноида в водной фазе, а их содержание органической фазе приведено в шкале концентрации. Правильнее называть эти константы смешанными.

2. На стр. 70 диссертации приведено описание ИК-спектров и рамановских спектров экстрагента и экстрактов, но сами спектры в диссертации не представлены.

3. Вопреки утверждению автора, данные рентгенофлюоресцентного анализа никак не могут подтвердить соотношение ионов $\text{Ln}^{3+} : \text{H}_2\text{PO}_4^-$ в составе комплексного соединения.

4. Автор совершенно необоснованно считает, что в растворах фосфорной кислоты железо(III) находится в виде катиона Fe^{3+} (стр. 82, уравнение 5, стр. 85): хорошо известна выраженная способность железа(III) к образованию фосфатных комплексов.

5. Автор считает, что «растворы щавелевой кислоты, ... в отличие от растворов других кислот, практически не взаимодействуют с ионами редкоземельных металлов» (стр. 95), в то время как для РЗМ характерно образование малорастворимых оксалатов, что используется в производственной практике для выделения РЗМ из индивидуальных растворов в виде твердых полупродуктов, а в избытке щавелевой кислоты РЗМ способны к образованию растворимых оксалатных комплексов.

6. С точки зрения технологии вряд ли уместны предложения автора проводить операции реэкстракции железа(III) из органической фазы раствором щавелевой кислоты после каждой стадии экстракции РЗМ (стр. 95) и, тем более, разбавлять экстракт трибутилфосфатом перед реэкстракцией иттербия.

7. Приведенные в таблицах значения коэффициентов распределения, разделения и некоторых других величин следовало округлить с учетом погрешности их определения и привести значения погрешности.

8. В тексте диссертации имеются неточности (например, в разделе 3.3.1 не приведено значение концентрации фосфорной кислоты в растворах, из которых экстрагировали РЗМ, не приведен состав растворов в подписях к рис. 3.12., 3.13. 3.14, а подпись к рис. 3.14 вообще не соответствует его содержанию), неудачные выражения (например, раздимеризация – стр. 70, нестехиометрическое присутствие РЗМ – стр. 76, величины сольватирующих молекул – стр. 84) и опечатки (например, стр. 11, 32, раздел 1.5.3, первое предложение, стр. 41, раздел 1.4.1 первое предложение, стр. 44, 45, 48, 52, 76, 86).

Высказанные замечания, хотя и снижают общее благоприятное впечатление о работе, не носят принципиального характера и не ставят под сомнение достоверность и обоснованность выводов и основных положений, защищаемых в диссертации.

Заключение

Диссертация Федорова А.Т. «Разделение редкоземельных металлов методом экстракции на индивидуальные компоненты в процессе переработки апатитового концентрата», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов, полностью отвечает требованиям пунктов 2.1-2.6 «Положения о присуждении ученых степеней» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», утвержденного приказом ректора Горного университета от 26.06.2019 № 839адм., а ее автор, Федоров Александр Томасович, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата технических наук, по специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов.

Доклад диссертанта был заслушан, материалы диссертации были обсуждены, и отзыв на диссертацию был утвержден на расширенном заседании кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе 7 сентября 2020 г., протокол № 1.

Заведующий кафедрой
технологии редких элементов
и наноматериалов на их основе
доктор технических наук, профессор



Блохин
Александр Андреевич

Секретарь, кандидат химических наук,
доцент



Афонин
Михаил Александрович

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Почтовый адрес: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 26

Телефон: +7 (812) 316-46-56

Адрес официального сайта: <http://technolog.edu.ru>

Адрес электронной почты: office@technolog.edu.ru