РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА
Уральского отделения Российской академии наук
(ИХТТ УрО РАН)
Первомайская ул., 91,
г. Екатеринбург, 620990
тел. (343) 374-52-19, факс (343) 374-44-95
e-mail: server@ihim.uran.ru

15.11.2016 № 1635/1-405

На № _____ от _____

Утверждаю
Директор ИХТТ УрО РАН
Академик В.Л. Кожевников

15 ноября 2016г.

Отзыв ведущей организации по диссертационной работе Кириллова Евгения Владимировича, представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук на тему: «Разработка сорбционной технологии извлечения редкоземельных элементов из растворов подземного выщелачивания урана» по специальности 05.17.02 - Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Актуальность темы диссертации. В Российской Федерации выявлены крупные запасы редкоземельных металлов (РЗМ), достигающие почти 28 млн т. $РЗМ_2O_3$. По этому показателю страна находится на втором месте в мире после Китая. Однако, за прошедшие десятилетия Российская Федерация почти полностью утратила промышленную базу производства чистых и высокочистых соединений РЗМ. Основной акцент в производстве РЗМ сейчас сделан на попутное извлечение РЗМ при получении фосфорных удобрений из апатитов, фосфоритов, при переработке фосфогипса и других не фосфатных минералов. Внутреннее потребление редких земель в России при производстве промышленной продукции на протяжении 2010х годов не превышало 2-3 тыс. т в год. Спрос на них большей частью удовлетворяется продукцией, импортируемой из Китая, отчасти - из стран ЕС. В связи с этим, постановка **цели и задач** диссертационного исследования, включающих выбор ионитов для селективной сорбции РЗЭ из возвратных растворов подземного выщелачивания урана (далее - ПВ), изучение экстракции РЗЭ фосфорсодержащими экстрагентами и импрегнатами на их основе, разработка на основе полученных данных сорбционной технологии извлечения редкоземельных элементов из растворов ПВ с последующим испытанием разработанной технологии в условиях действующего производства составляют весьма **актуальный комплекс проблем** отечественной технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Структур и основное содержание работы. Диссертационная работа Евгения Владимировича Кириллова состоит из введения, 6 глав, заключения,

списка литературы в 223 наименования и Приложения – копии «Акта испытаний извлечения РЗЭ из раствора ПВ урана по разработанной технологии, на предприятии АО «Далур»». Работа изложена на 188 страницах, содержит 102 рисунка и 42 таблицы.

В диссертации представлен подробный литературный обзор сорбционно-хроматографических методов выделения и разделения РЗМ из относительно «бедных» промышленных растворов ПВ урана, с содержанием отдельных РЗМ на уровне n0.1-n10 мг/л; проанализированы сорбционные возможности ионитов – амфолитов, катионитов, анионитов, экстрагентов различных классов, включая полидентатные экстрагенты, ТВЭКСы на основе сополимеров стирола с ди-винилбензолом.

Автор приводит в диссертации ряд **новых в научном и практическом отношении результатов**. Существенным для будущей разработки технологии экстракционно-хроматографического выделения РЗМ из ПВ стало выполненное диссертантом моделирование форм состояния ионов РЗМ в продуктах выщелачивания урана и РЗМ серной кислотой. Это позволило автору сделать вывод об относительных изменениях концентраций РЗЭ по сравнению с их соотношениями в исходной руде в сторону увеличения доли наиболее ценных элементов иттриевой подгруппы.

В целом, получен богатый материал по катионообменной сорбции РЗМ из растворов ПВ урана. Установлено, что выделение РЗЭ следует вести на макропористом сильнокислотном сульфаокатионите с содержанием 16% ДВБ; выбраны оптимальные режимы стадий «сорбции-десорбции» суммы РЗМ, состав промывного и десорбирующего растворов. Впервые показано, что режим динамики ионообменной сорбции с последующим дробным осаждении карбонатов РЗЭ из элюата карбонатом аммония даёт концентрат с содержанием РЗЭ не менее 30%.

Новыми являются данные о синтезированных при участии автора и исследованных в качестве экстрагентов фосфорнокислых экстрагентов класса амидов 2-фосфорил- феноксиуксусных кислот (номера I-VII, стр.107 диссертации, рисунок 65). Соединения характеризуются присутствием различных заместителей при атомах азота и фосфора, что позволяет ожидать проявления ими положительных качеств нейтральных фосфорсодержащих и основных амин-содержащих экстрагентов по отношению к ионам РЗМ. Ещё одним оригинальным шагом, позволившим существенно улучшить селективность экстрагентов, стало применение диссертантом ионных жидкостей в качестве модификаторов органической фазы. Так, ионная жидкость - гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия (C4mimPF6) в сочетании с экстрагентом I показала настолько широкий диапазон изменения коэффициентов распределения РЗМ в модельном азотнокислом растворе, что теоретически позволяет, в варианте жидкостной экстракции, разделять всю, исключая иттрий, совокупность РЗМ от лантана до элементов среднетяжёлой группы (рисунок 71, стр.113 диссертации).

Впервые синтезирован ряд импрегнатов на основе полимерного носителя и октилового эфира пентилфосфоновой кислоты, смеси пара-, мета- и орто-изомеров ди (толил)фосфиновых кислот и диалкилфосфата тетраалкиламмония, способных эффективно отделять групповой концентрат РЗЭ из сульфатных растворов.

Диссертантом показана возможность применения созданных им импрегнатов и ТВЭКСов для экстракционно-хроматографического выделения РЗЭ из растворов получения урана подземным выщелачиванием. Разработана и испытана в производственных условиях технология извлечения РЗЭ из возвратных растворов ПВ урана с получением богатого (до 50 масс. %, около 1 масс. % примесей металлов) коллективного концентрата карбонатов РЗМ.

Диссертационная работа, таким образом, содержит богатый экспериментальный материал, обладающий обоснованной интерпретацией и примерами применения в технологической практике действующего производства. Полученные диссертантом Е.В. Кирилловым научные и технологические результаты имеют существенное значение для развития отечественных технологий получения РЗМ. Результаты диссертации могут найти применение на предприятиях Росатома, в технических университетах и институтах РАН.

К **недостаткам работы** отнесём отсутствие сопоставительных данных по эффективности применения разработанных автором экстрагентов и смесей с ионными жидкостями в режимах экстракционной хроматографии и противоточной жидкофазной экстракции. В диссертации также отсутствуют ориентировочные сведения по возможности материального обеспечения технологии производства карбонатов/оксидов РЗМ предлагаемым методом с объёмом производства, например, 100 – 1000 кг/год на основе отечественных экстрагентов, что немаловажно для диссертации на технические науки. Заметим также, что использование диссертантом 1,2-дихлорэтана в качестве органического растворителя следует признать неудачным с технологической точки зрения из-за его высокой токсичности.

Вопросы. 1. Удаление радиоактивных элементов из технологической цепочки является важным показателем качества технологии. Какие меры и на каком этапе процесса предполагает диссертант для выделения, прежде всего Ас-227 из перерабатываемых растворов: из входного раствора, из рафината, из реэкстракта, из маточного раствора осаждения карбонатов?

2. В диссертации приведён результат определения альфа-активности в радиевой фракции концентрата РЗМ, рисунок 96, стр.152. В чём состояла процедура получения альфа-источника для спектрометрии, как диссертант изготовлял диск из триацетат-целлюлозы с тонкослойным покрытием из диоксида марганца?

Заключение. Несмотря на некоторое количество опечаток (например, рисунок 90, стр. 142 является не выходной кривой, а изотермой

гидролитического осаждения ионов из элюата с переменным pH), отсутствие подписей на гамма- и альфа-спектрах образцов, следует утверждать, что диссертация хорошо оформлена, написана понятным техническим языком, все сформулированные данные получены с помощью современных препаративных методов и инструментальных методов физико-химического и радиохимического анализа, широко апробированы на научных конференциях, опубликованы в регламентированных ВАК периодических изданиях, а потому не вызывают сомнений.

Полученные новые результаты имеют большое значение для отечественной промышленности, вносят свой вклад в производство конкурентоспособной продукции из РЗМ и заслуживают самой высокой оценки.

По результатам выполненной работы, совокупности полученных результатов считаем, что диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование и удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней, утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. №335, а её автор, Кириллов Евгений Владимирович заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Отзыв заслушан на научном семинаре лаборатории физико-химических методов анализа, ФГБУН Института химии твёрдого тела УрО РАН, протокол от 10.11.2016 г.

Зам. Директора по научной работе,
ФГБУН Института химии твёрдого
тела УрО РАН, доктор химических наук, Евгений Валентинович
заведующий лабораторией Поляков
физико-химических методов анализа