

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента на диссертационную работу Курдюмова Василия Романовича «Сорбционная очистка шахтных вод от примесей с выделением никеля», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02–Металлургия черных, цветных и редких металлов.

### **Актуальность темы диссертации**

Вопросам охраны окружающей среды в настоящее время уделяется огромное внимание. Ужесточаются нормы сброса отходов производств. Одним из потенциально опасных объектов являются шахтные и карьерные воды, содержащие тяжелые металлы. Зачастую сброс этих вод в водоемы происходит с превышением предельно-допустимых концентраций. Не маловажным фактом является и подтопление территорий, прилегающих к отработанным горным выработкам, там, где отсутствует система утилизации этих вод. Особенно актуально вопрос очистки шахтных вод стоит для Уральского региона, в котором сосредоточено большое количество старых давно отработанных месторождений цветных металлов.

Наличие в шахтных водах ценных компонентов делает их потенциальными источниками этих элементов. Извлечение их из шахтных и карьерных вод позволит не только производить высоколиквидные продукты, но и снизить удельные капитальные затраты на обезвреживание этих объектов.

Кроме этого шахтные воды являются потенциальным источником снабжения для городских поселений водой хозяйственно-питьевого назначения.

В связи с отмеченным можно утверждать, что работа Курдюмова В.Р., посвященная разработке технологии очистки никель и марганецсодержащих вод шахт Новая и Новоключевская в г.Верхняя Пышма, позволяющей сократить экологический ущерб, вовлечь в производственный оборот никель и решить проблему снабжения города водой хозяйственно-питьевого назначения, является несомненно актуальной.

### **Научная новизна работы.**

Диссертантом изучено поведение ионов никеля и марганца при отдельной и совместной сорбции хелатообразующими сорбентами, содержащими в своей структуре функциональные группы иминодиуксусной кислоты. С использованием известных моделей Генри, Фрейндлиха, Ленгмюра описаны изотермы сорбции. Рассчитаны основные параметры процесса сорбции. Показано влияние рН раствора на сорбцию ионов никеля и марганца. Изучена кинетика сорбции ионов. Установлена лимитирующая

стадия процесса. Рассчитаны кинетические параметры сорбции ионов. С использованием теории активированного комплекса определены термодинамические характеристики. Методом многомерного регрессионного анализа выведены уравнения, отражающие зависимость сорбции от ряда технологически важных параметров.

### **Практическая значимость работы.**

По результатам выявленных автором закономерностей сорбции никеля и других элементов полиамфотерными ионитами на основе иминодиуксусной кислоты, разработана и апробирована в полупромышленном масштабе технология селективной сорбции ионов никеля. Разработан технологический регламент получения воды хозяйственно-питьевого назначения для АО «Уралэлектромедь». В результате реализации полученных в работе данных будет снижено негативное влияние на окружающую среду.

### **Оценка содержания диссертации**

Диссертация Курдюмова В.Р. изложена на 170 страницах и состоит из введения, 4 глав, заключения, 6 приложений и списка литературы, включающего 146 наименований, содержит 35 рисунков и 64 таблицы.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту, приведены результаты апробации работы.

Первая глава посвящена анализу современного состояния способов сорбционной очистки сточных вод и промышленных растворов от ионов никеля и марганца. На основании проведенного анализа автором определены перспективные для селективного извлечения никеля иониты, содержащие в своей структуре группировки иминодиуксусной кислоты – Lewatit TP207, Amberlite IRC748, Purolite S930. В результате обработки большого объема ретроспективных и современных литературных источников, в том числе и зарубежных, автором сформулированы цель и задачи работы.

Во второй главе дано описание используемых методов экспериментальных исследований, описаны лабораторные установки сорбции, приведены свойства ионитов. Приведена детальная характеристика объекта исследования – шахтных вод отработанного Пышминско-Ключевского медно-кобальтового рудника. Приведены аналитические зависимости, используемые в работе для описания изучаемых процессов.

В третьей главе приведены результаты исследований по сорбции ионов никеля и марганца из модельных растворов. Автором показано, что равновесие ионного обмена в исследованных процессах удовлетворительно описывается уравнениями Генри, Фрейндлиха, Ленгмюра, в некоторых

случаях Дубинина-Радужкевича. Графическим решением приведенных уравнений рассчитаны константы сорбционного процесса: предельная емкость, константа равновесия, константа сорбции, степень приближения к линейному виду. Установлена высокая селективность Lewatit TP207 к ионам никеля. Приведены экспериментальные и расчетные данные по кинетике сорбции ионов никеля и марганца из модельных растворов. Показано, что кинетика сорбции этих ионов носит гелевый характер. На основании рассчитанных значений энергии активации процесса делается вывод об отсутствии влияния химической стадии на кинетику процесса сорбции ионов металлов. Значительный объем раздела посвящен термодинамике процесса. На основании рассчитанных значений энергии активации, изменения энтропии, энтальпии и свободной энергии Гиббса делаются выводы о характере процесса. Все рассуждения базируются на использовании теории активированного комплекса, постулирующей существование некоторого переходного состояния в процессе извлечения ионов металлов из растворов ионитом Lewatit TP207. Использование физических методов исследования (рентгеноспектральный анализ, ИК-спектроскопия) позволило автору работы подтвердить сделанные им ранее выводы по химизму и механизму процесса. В разделе содержатся сведения по математическому планированию процесса сорбции, дополняющие экспериментальные исследования.

В четвертой главе представлена принципиальная технологическая схема сорбционной очистки шахтной воды с извлечением никеля производительностью до 1 м<sup>3</sup>/час с использованием ионита Lewatit TP207. Проведена оценка экономического и экологического эффектов. На основе проведенных расчетов показана перспективность разработанной технологии и ее конкурентоспособность при реализации в вопросе водоснабжения хозяйственно-питьевой водой.

#### **Степень завершенности и качество оформления диссертации**

Диссертация Курдюмова В.Р. представляет собой завершенную и доведенную до практического опробования квалификационную научно-исследовательскую работу, направленную на решение актуальной задачи – сорбционной очистки шахтных вод от примесей с выделением никеля и последующим использованием их в водоснабжении предприятия. Диссертация по своему содержанию последовательно раскрывает сущность решаемой проблемы. Текст диссертации написан грамотно, работа оформлена в соответствии с требованиями Положения УрФУ.

#### **Подтверждение публикации основных результатов диссертации в научных изданиях**

По материалам диссертации опубликовано 14 печатных работ, включая 5 статей в изданиях, входящих в перечень ведущих рецензируемых научных

журналов и изданий, рекомендованных ВАК Министерства науки и образования Российской Федерации. Новизна разработок автора подтверждена патентом РФ. Эти публикации полностью отражают основное содержание диссертационной работы Курдюмова В.Р.

### **Соответствие автореферата основным положениям и выводам диссертации**

В представленном соискателем автореферате достаточно полно раскрыто содержание диссертационной работы, при одновременном сохранении ее структурного построения.

### **Замечания и вопросы по содержанию диссертации**

1. В работе нет обоснования использования модели классической термодинамики, рассматривающей ионный обмен, как химическую реакцию между компонентами-электролитами. Не понятно о какой химической реакции идет речь. Используемый в работе ионит является полиамфотерным. Поглощение ионов возможно, как за счет обмена ионов водорода на катионы металла, так и за счет образования прочных донорно-акцепторных связей ионов металлов с азотом аминогрупп и карбоксильным кислородом. Возможно образование внутренней соли. К тому же в исследованной автором системе не содержатся молекулы. Даже ионит в растворах, изучаемых в диссертации полностью диссоциирован. Не маловажным фактом при рассмотрении этого вопроса является гетерофазный характер сорбционных процессов. На мой взгляд для данной системы более правильной является использование теории растворов электролитов, рассматривающую ионный обмен как процесс перераспределения противоионов и коионов между двумя фазами, только одна из которых содержит ион R (функциональную группу).
2. При расчете термодинамических параметров процесса сорбции автор использует теорию активированного комплекса, предполагающую, что участвующие в реакции компоненты находятся в переходном состоянии. Насколько эта теория подходит для процесса сорбции переходных металлов полиамфотерным ионитом из растворов, в которых ионы металлов находятся в гидратированном состоянии?
3. Откуда в выражении 2.25 (с.49) в левой части появилась температура?
4. Все опыты с модельными растворами проведены при рН равном 6, тогда как реальные растворы имеют рН 7. Естественно при рН 7 будут другие результаты.
5. На рис.3.5. приведены диаграммы распределения ионных форм никеля в зависимости от рН раствора. Какая концентрация никеля использована при расчете? Концентрация никеля оказывает

- значительное влияние на ионное состояние. На мой взгляд диаграмма сильно упрощена. Мало вероятно, что резкое увеличение сорбируемости при высоких рН связано с сорбцией ионов  $\text{Ni}(\text{OH})^+$ . Более вероятным является образование гидроксида в фазе смолы. То же касается и марганца.
6. При расчете параметров равновесия по экспериментальным изотермам в экспериментах должна быть постоянная ионная сила. При использовании концентраций вместо активностей коэффициент активности должен быть равен единице, что реализуется в предельно разбавленных растворах. Что может автор ответить по этому поводу?
  7. При рассмотрении многокомпонентных систем применение подхода, который автор использовал в случае однокомпонентных не может привести к достоверным результатам. В этом случае необходимо решать систему уравнений. С этим связаны малообъяснимые результаты, полученные при изучении кинетики и термодинамики сорбции из системы, содержащей никель, марганец и медь (табл. 3.57).
  8. На рис. 4.2 видно, что при сорбции марганца в динамических условиях происходит практически полное его вытеснение ионами никеля. Поэтому говорить о высокой обменной емкости сорбента по марганцу (стр. 133, 138) неправильно.
  9. В работе имеются неудачные выражения: «водопонижение ...» (стр. 5), «сорбции ... в фазе ионообменных смол» (стр. 7), «обеспечить относительную неизменность...», «хелатообразующие ионообменники ... являются координационными соединениями» (стр. 40), «реагирующие частицы (сорбент и сорбат) ...» (стр. 48), «принципиальная технологическая схема опытной установки» (стр. 17, рис. 4 автореферата). На рис. 3.11 вероятно перепутаны обозначения (а) вместо (б).

Отдельные замечания не снижают общего положительного впечатления от диссертации.

#### **Заключение о соответствии диссертации требованиям**

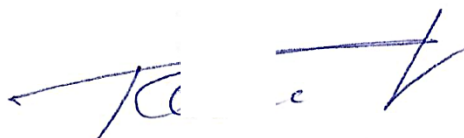
По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности 05.16.02 – Металлургия черных, цветных и редких металлов.

Представленная диссертация Курдюмова Василия Романовича «Сорбционная очистка шахтных вод от примесей с выделением никеля» соответствует п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, утвержденного приказом ректора от 21 октября 2019 г. №879/03 и является законченной научно-квалификационной работой, в которой изложены научно-обоснованные технологические решения, имеющие

существенное значение для металлургии цветных металлов, – разработана технология очистки шахтных вод до требований вод хозяйственно-питьевого назначения с выделением никеля как коммерческого продукта.

Считаю, что диссертант Курдюмов Василий Романович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – Металлургия черных, цветных и редких металлов.

Официальный оппонент:  
Заведующий кафедрой редких  
металлов и наноматериалов  
доктор химических наук, профессор



Рычков Владимир Николаевич

Дата 1.12.2020

Федеральное государственное автономное  
Образовательное учреждение высшего образования  
«Уральский федеральный университет имени  
первого Президента России Б.Н.Ельцина»  
620002. Россия г.Екатеринбург, ул.Мира 19  
т. 8(343) 374-54-91, E-mail: v.n.rychkov@urfu.ru

Подпись  
заверяю



Документовед УДИОВ  
МИКУЛЯК Т.В.