

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Тимофеева Константина Леонидовича «Сорбционное извлечение цветных и редких металлов из промышленных растворов горно-металлургических предприятий», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Рецензируемая диссертация направлена на обоснование, исследование и разработку комплексных подходов и технологий селективного извлечения и концентрирования цветных и редких металлов из промышленных технологических растворов, шахтных, карьерных и подотвальных сточных вод методами сорбции и экстракции на ионообменных органических ионитах и высокодисперсных модифицированных природных алюмосиликатах и экстрагентах. Работа выполнена в рамках Приоритетных направлений развития науки и техники РФ (п.6) и входит в Перечень критических технологий Российской Федерации (п.19), утверждённых Указом Президента РФ от 7 июля 2011 г. № 899. Полученные результаты также были использованы при реализации программы мероприятий по реабилитации озера Ключи (город Верхняя Пышма), согласованной главами городов Верхняя Пышма и Среднеуральск (утверждена 14.03.2017).

Актуальность проблемы обусловлена нехваткой кондиционного минерального сырья для цветной металлургии, что требует разработки, апробирования и внедрения комплексных технологий, позволяющих использовать бедные забалансовые руды, а также вовлекать в переработку промежуточные продукты и производственные отходы с выделением сопутствующих цветных и редких металлов в состав товарных продуктов.

Степень разработанности проблемы исследования определяется всесторонним критическим анализом работ отечественных и зарубежных исследователей, выполненным автором. Большое внимание уделено вопросу увеличения количества и качества получаемых цветных и редких металлов при одновременном снижении себестоимости производства. Оптимизация

существующих и разработка новых технологий получения цветных и редких металлов из технологических продуктов и отходов производства требует продолжения исследований по дополнительному селективному выделению цинка, меди, никеля, индия из сложных по химическому и фазовому составам поликомпонентных жидких и твердых продуктов.

Объектами исследований являются процессы извлечения ионов Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , In^{3+} , Mn^{2+} методами сорбции, адсорбции, экстракции из модельных растворов, по составу соответствующих карьерным, шахтным и дренажным водам, технологическим растворам цинкового производства и производства никелевого купороса, а также реальные растворы карьерных вод Сафьяновского месторождения, шахтных вод медного рудника, дренажных вод металлургического производства, реальных технологических растворов цинкового производства.

Использованные ионообменные органические смолы: Lewatit TP207, Purolite S930, Purolite S940, Lewatit TP260, Lewatit TP272, Purolite S955. Неорганические сорбенты: минеральный сорбент КФГМ-7 на основе каолинита КАХ-2, природный и модифицированные монтмориллониты Черкасского и Зырянского месторождений «Экозоль», «Метозоль». Экстрагенты на основе Д2ЭГФК с добавлением реагента Versatic 10, жирных кислот, жидких парафинов.

Методология исследования основана на законе действующих масс, сорбционных моделях Ленгмюра, Фрейндлиха, внешней и внутренней диффузии и кинетических моделях псевдопервого и псевдовторого порядка; термодинамических характеристиках систем в равновесных условиях и их устойчивости в теории активированного комплекса. Применение зарекомендовавших себя методов анализа сорбционных кривых, а также современного сертифицированного оборудования обеспечивают **достоверность** и **обоснованность** результатов исследований, основных положений и выводов диссертации. Они подтверждаются также сходимостью опытных и расчетных данных математических моделей извлечения индия и

цинка из растворов. Основные научные результаты были подтверждены в ходе полупромышленных и заводских испытаний на предприятиях цветной металлургии.

Растровую электронную микроскопию использовали для исследования топографии неоднородностей дефектов и состояния поверхности, топологию поверхности частиц сорбентов. Исследования проводили на микроскопе «SUPRA 50 VP» с приставкой для микроанализа «Oxford Inca» и на микроскопе «TESCAN VEGA». Химический состав растворов осуществляли методом атомно-абсорбционного анализа («AA-7000», «Shimadzu»). Использованная автором инфракрасная спектроскопия позволила судить об особенностях структурного строения как неорганических, так и органических веществ; фиксировать фазовые превращения; различать и идентифицировать пространственные и конформационные изомеры; оценивать интенсивность внутри- и межмолекулярных взаимодействий; устанавливать характер химических связей, определять распределение зарядов в молекулах и пр. Исследование осуществляли на приборах «Nicolet 6700», «ALPHAII, Bruker», спектрометр «SPECTROBLUE ICP-OES» с фурье-преобразованием, позволяющем проводить сканирование в широком диапазоне ИК-спектра ($400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$), и малым шагом сканирования, с интегрированной библиотекой ИК-спектров, позволяющей осуществлять поиск и идентификацию вещества. Всё это также указывает на достоверность полученных данных.

Научная новизна рассматриваемой диссертационной работы:

1. Установлены основные физико–химические закономерности адсорбции и сорбции ионов цветных и редких металлов на органических ионообменных смолах и на поверхности минеральных сорбентов – высокодисперсных модифицированных монтмориллонитов (ММ) и цеолитов:

а) выявлены ряды селективности сорбентов к сорбтивам: In^{3+} (Lewatit TP260 > Purolite S955 > Lewatit TP272); Fe^{3+} , Zn^{2+} (Purolite S955 > Lewatit TP260 > Lewatit TP272); Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} («Экозоль» > ММ- Na^+ >ММ- Ca^{2+});

Zn^{2+} (Lewatit TP207- Na^+) > (Purolite S930 Plus; Purolite S984; TP207- H^+) > АНКБ–35 >> (КУ–23; Amberlite IR–120; ВП–1П; СХО–12МР; КФГМ–7);

б) адсорбция исследованных простых гидратированных катионов на органических и минеральных сорбентах соответствует, преимущественно, моделям Генри, Ленгмюра и Фрейндлиха; для ионов Ni^{2+} и Mn^{2+} выявлена ступенчатая адсорбция на Lewatit TP207, подобная модели Дубинина-Радущкевича, что обусловлено наличием в смоле функциональных центров различной природы и адсорбционной активности;

в) лимитирующей стадией при сорбции катионов In^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} на слабокислотных смолах (Purolite S955, Lewatit TP260, Lewatit TP272) и минеральном сорбенте «Метозоль» является внутренняя диффузия. Кинетические уравнения моделей псевдопервого и псевдовторого порядка также удовлетворительно описывают данные по сорбции этих ионов на органических смолах (Purolite S955, Lewatit TP260, Lewatit TP272) и минеральном реагенте «Метозоль»;

г) значения энергии активации на органических смолах ($\Delta E = 6-35$ кДж/моль) указывают на лимитирующую стадию процесса сорбции (внутренняя диффузия). Для реагента «Метозоль» и ионов $Fe(III)$ значения энергии активации ($\Delta E = 47-70$ кДж/моль) процесса сорбции, допускают существование химического взаимодействия между функциональными центрами и сорбатом, оказывающем влияние на скорость процесса.

2. Рассчитаны термодинамические характеристики (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) взаимодействия ионов In^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} с ионообменными смолами Purolite S955, Lewatit TP260, TP272, TP207, а также минеральными природными и модифицированными ММ.

3. Для систем $In^{3+}(Fe^{3+}, Zn^{2+}) - «Purolite S955»$ обнаружены дополнительные характеристические полосы ($-P-H-$, $=C=O$) ИК-спектров, характеризующие ионообменный механизм взаимодействия сорбтивов с функциональными группами сорбентов. Для систем $In^{3+}(Fe^{3+}) - «Метозоль»$ при

образования хелатных комплексов дополнительно обнаружены полосы ($-C-O-$ Me), ($-P-O-Me$).

4. Определены параметры иммобилизации модифицированного алюмосиликата («Метозоль») неионогенным флокулянт («Праестол-2500») на инертном носителе (кварцевый песок) для осуществления селективной сорбции ионов индия.

5. Для анализа и прогнозирования извлечения сорбтивов из растворов и сорбатов из органических смол разработаны адекватные математические модели процессов сорбции/десорбции цинка, индия в диапазоне варьирования реальных технологических параметров (рН среды, температура, удельная скорость пропускания исходного раствора, исходная концентрация целевого компонента в растворе, температура процесса, концентрация H_2SO_4 в исходном растворе и др.).

Практическая значимость диссертации весьма велика и обладает самостоятельной ценностью. На основе действующей технологии купоросного цеха АО «Уралэлектромедь» модернизирована и испытана в лабораторных условиях осадительно-экстракционная схема очистки никеля серноокислого. Своеобразным ноу-хау технологии является экстракция никеля смесью (мас.%, 20 Д2ЭГФК, 40 жирные кислоты; 40 парафины) при рН=5,8 на каждой ступени с предварительной очисткой от магния в 4 ступени и последовательным переводом экстрагента из H^+ -формы, в Na^+ - и затем Ni^{2+} -формы сульфатом никеля. В итоге удалось получить продукт с более, чем 10-кратным снижением суммы щелочных металлов, с повышенной кондицией по цинку и меди. Использование схемы возможно в будущем при реализации в ОАО «УГМК» проекта по производству никеля и кобальта.

Также удалось подобрать принципиальную технологию для очистки дренажной воды действующего металлургического предприятия, включающую обработку исходной воды раствором перманганата калия, механическую фильтрацию через кварцевый песок и сорбционную очистку на сорбенте

КФГМ-7. Указанную схему можно дополнить другими специализированными стадиями по мере необходимости.

Разработана также сорбционная технология очистки от меди и цинка карьерных и подотвальных вод месторождения «Сафьяновская медь», утвержден технический регламент разработки промышленного участка, предложена схема цепи аппаратов, проведено технико-экономическое обоснование строительства очистных сооружений производительностью – 55,5 м³/час. Окупаемость капитальных и эксплуатационных затрат по доочистке шахтных вод от металлов-примесей составляет ~10 лет.

Результаты сорбционных исследований по извлечению индия из растворов цинкового производства ОАО «Электроцинк» на неорганическом сорбенте, модифицированном Д2ЭГФК, («Метозоль») подтверждены актом укрупненных испытаний. Метод сорбционного извлечения индия может быть рекомендован к промышленному внедрению. Проведен расчет экономической эффективности технологии извлечения индия из растворов выщелачивания вельц-оксида; срок окупаемости вложений – 1,6 года. Разработанная адекватная математическая модель сорбции/десорбции индия из растворов также имеет прикладную ценность, т.к. это первый шаг к созданию цифровых двойников производства для управления и варьирования технологиями.

Накопленный опыт по очистке дренажных вод рудника «Сафьяновская медь» был успешно применен при сорбционной очистке шахтных вод медного рудника (г. В-Пышма) на органических и минеральных сорбентах, что позволило не только достичь содержания примесей и прочих показателей качества воды значительно ниже требований СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода», но и дополнительно извлекать никель и медь. На основании комплекса лабораторных и опытно-промышленных работ был подготовлен проект по очистке шахтной воды Пышминско-Ключевского медного рудника, рассчитанный на дебит скважины 500 м³/ч или 4,38 млн. м³ воды в год. Внедрение сорбционной технологии позволит решить вопрос хозяйственно-питьевого обеспечения на АО «Уралэлектромедь» и расширяющегося

г. В-Пышма. Кроме этого, концентрирование ионов никеля и меди в элюаты позволит получить ~8 т медного купороса и ~22 т никелевого купороса с экономическим эффектом ~4 млн. руб/год. Наряду с сорбционной была испытана мембранная технология очистки шахтных вод. Очистка шахтной воды методом обратного осмоса на пилотной установке производительностью 1 м³/час позволила достичь содержания примесей и прочих показателей существенно ниже требований СанПиН 2.1.4.1074-01. Вместе с тем, этот метод обладает существенным недостатком по сравнению с ионным обменом – большим количеством образующихся сточных вод.

Общая оценка диссертации

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, 7 глав с выводами по главам и общего заключения, 22 приложений и списка литературы из 450 наименований, причём, подавляющее число их не старше 2000 г. Общий объем работы – 382 страницы, рисунков – 94, таблиц – 168. Содержание автореферата соответствует тексту диссертации. Материалы диссертации достаточно полно представлены в 32 работах, включая 19 научных статей в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и советом УрФУ, из них 13 статей, опубликованных в журналах, индексируемых в международных базах данных; 4 коллективных монографии; 3 патента России на изобретения и многократно докладывались на международных и российских конференциях. Работа прошла апробирование в Институте проблем комплексного освоения недр РАН (Москва); ОАО «Гиредмет» (Москва); АО «Гипроникель» (С.-Петербург) с получением положительных заключений и рекомендаций к защите.

Тимофееву К.Л. удалось достигнуть поставленной цели. Исследованы, научно обоснованы и разработаны методы и технологии селективного извлечения и концентрирования цветных и редких металлов из промышленных растворов гидрометаллургического передела, шахтных, карьерных и подотвальных сточных вод с использованием процессов сорбции и экстракции на ионообменных органических ионитах, высокодисперсных модифицированных природных алюмосиликатах и экстрагентах.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

В **первой главе** выполнен анализ существующих физико-химических процессов и способов по селективному выделению, переработке и утилизации металлов–примесей из технологических растворов, подотвальных и сточных вод предприятий, в том числе, по действующим сорбционным технологиям переработки жидких систем сложного состава. Приведены основные положения диссертации, подлежащие защите.

Вторая глава содержит сведения об объектах исследования; методологических и инструментальных базах для выполнения расчетных и экспериментальных работ. Дана классификация органических и минеральных сорбентов и экстрагентов.

Третья глава посвящена выделению цветных и редких металлов из моно- и поликомпонентных растворов органическими сорбентами в статическом и динамическом режимах. Зависимости извлечения исследованных элементов из растворов от равновесной концентрации сорбтивов описываются типичными изотермами сорбции, на которых можно выделить области применимости уравнений Генри, Фрейндлиха и Ленгмюра при взаимодействии по схеме «сорбент–сорбат», постадийной модели Дубинина-Радускевича, когда рост статической обменной емкости (СОЕ) в областях высоких равновесных концентраций происходит за счет физической адсорбции по типу «сорбат–сорбат». Определены количественные показатели процесса сорбции: константы Ленгмюра (Q_s), уровень «средства» ионита к сорбтиву (K_{ads}) и константы распределения (K_{pac}) по модели Ленгмюра; постоянные K_s и n по модели Фрейндлиха.

В **четвертой главе** исследовано выделение цветных и редких металлов из растворов различного состава неорганическими сорбентами на основе слоистых

алюмосиликатов. Процесс извлечения простых гидратированных катионов и гидроксокатионов на монтмориллонитах (ММ) описывается двумя видами изотерм адсорбции, – ленгмюровскими и S-образными. Характер изотерм адсорбции определяется физико-химическими свойствами поверхности адсорбентов: для природных, немодифицированных монтмориллонитов характерны S-образные изотермы; для монтмориллонитов в Na^+ -форме изотермы адсорбции металлов приобретают ленгмюровский вид. Увеличение солевого фона раствора не оказывает существенного влияния на сорбционную емкость минеральных сорбентов при извлечении, в частности, ионов меди в сравнении с обычными ионообменными смолами, для которых сорбируемость металла существенно снижается.

В пятой главе приведены результаты экспериментальных исследований (ИК-спектрометрия и электронная микроскопия) изученных органических и минеральных сорбентов, которые дополняют положения предыдущих глав. В ИК-спектрах зёрен ионитов выявлены характеристические полосы, относящиеся к функциональным группам $^-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ органической матрицы смолы Lewatit TP207, а также присутствием в фазе сорбента ионов металлов, провзаимодействовавших с функциональными группами смол. Полосы колебаний аминогрупп косвенно подтверждают комплексообразование ионита Lewatit TP207 с медью и цинком, что обуславливает селективность к цветным металлам, в сравнении с кальцием и магнием, для которых характерно наличие полос колебания только карбоксильных групп по механизму простого ионного обмена.

Шестая глава посвящена выделению ионов металлов из растворов экстракцией. Дана оценка экстракционной технологии их очистки (или селективного выделения никеля), а также рассмотрены комбинированные схемы экстракционной и традиционной реагентной очистки сульфатных никелевых растворов. При экстракционной очистке в четыре ступени сульфатных растворов никеля после удаления железа экстрагентом Д2ЭГФК в растворителях (жирные кислоты, парафины), частично удаляются цинк и

кальций; при экстракции в одну ступень очистки растворов от кальция и магния не происходит. Были достигнуты высокие показатели извлечения цветных металлов и кальция из раствора, однако экстракция магния в данных условиях не протекала. Для извлечения магния необходимо применение более селективных экстрагентов (например, *Cyanex 272*) и подбор особых условий (рН, количество ступеней и т.д.), что существенно усложнит процесс и повысит стоимость технологии экстракции. Указанные факторы способствовали разработке комбинированной упрощенной технологии получения никелевого купороса марки «хч» и выше, включающей в себя гидролитическую очистку от железа, экстракционное извлечение меди, цинка и кальция, разделение никеля и магния посредством селективного осаждения гидроксидом натрия с последующим растворением гидроксида никеля в серной кислоте и упариванием никелевого купороса.

Седьмая глава содержит результаты выполненных укрупненных, опытно-промышленных и заводских испытаний для оптимизации технологических схем извлечения цветных и редких металлов из растворов различного состава. В частности, иминодиуксусные ионообменные смолы (Lewatit TP207) использованы для селективного извлечения меди, цинка, никеля на фоне высокого содержания ионов жесткости для снижения концентрации металлов до нормативов ПДК для открытых водоемов и получать товарные элюаты цветных металлов. Неорганические сорбенты (КФГМ-7) удаляют железо, марганец, цинк из дренажных вод металлургического предприятия. Монтмориллонит, модифицированный экстрагентом Д2ЭГФК («Метозоль»), в отличие от испытанных ионообменных смол (Lewatit TP260, Purolite S955), селективно извлекает ионий из растворов на фоне макроконцентраций цинка и железа.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Изложенные в диссертации технологические разработки следует использовать при реконструкции существующих или организации новых

производств по селективному извлечению цветных и редких металлов из растворов различного состава.

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

Замечания и вопросы по диссертационной работе Тимофеева К.Л.

1. Во многих случаях, процессы сорбции адекватно описывается одновременно моделями Ленгмюра, Фрейдлиха, псевдопервого и псевдовторого порядка. Если две первых модели основаны на допущении чисто физической адсорбции на поверхности в виде моноатомного слоя, то вторые учитывают химическое взаимодействие в системах «сорбтив – сорбент» или «сорбтив – сорбтив». Так в этих случаях существует химическое взаимодействие или нет? И как это можно доказать?
2. Утверждение «Цинк в составе гидроксокациона $[\text{ZnOH}]^+$ заметно сорбируется при рН ~10,5 в сравнении с рН = 11,2, обеспечивая высокую ёмкость смолы и извлечение» не согласуется с данными рис. 3.18, кривая 1. Согласно которым, при рН = 10,5 концентрация данного катиона составляет примерно 2%. При этих рН цинк должен почти полностью осаждаться в виде гидроксида.
3. Почему коэффициент внутренней диффузии сорбата, например, цинка в одном и том же сорбенте (ионите Lewatit TP207) зависит от радиуса зерна (см. табл. 3.30)? Диффундируемый элемент, среда, температура и форма ионита (Na^+) одни и те же, а коэффициенты диффузии разные, причем, чем крупнее зерно, тем выше коэффициент диффузии?
4. Значения коэффициентов внутренней диффузии ионов Fe(III) в сорбенте «Метозоль» (табл. 4.11) составляют $(2,4-7,7) \cdot 10^{-16}$ см²/с, а табл. 4.15 на два порядка больше, почему?

5. С чем связано расхождение на 4 порядка коэффициентов диффузии ионов индия в органическом и минеральном сорбентах (см. табл. 3.45 и табл. 4.11)? Тем более, что по утверждению автора (с.152 диссертации) константы скорости гелевой диффузии для минеральных и органических сорбентов соизмеримы.
6. Как удавалось сохранять в жидком состоянии водную и органическую фазы при очистке никелевого купороса экстрагентом Д2ЭГФК при температуре 223 К (-50 °С)?
7. При математическом моделировании процессов сорбции/десорбции ионов металлов и регенерации ионита адекватность модели более корректно проверять по критерию Фишера, а не по критерию множественной корреляции, т.к. критерий R^2 устанавливает только тесноту связи между множествами переменных X и Y .
8. Как использовались синтезированные математические модели при разработке промышленных технологий?
9. Будет ли внедряться разработанная автором технология очистки карьерных и подотвальных вод на АО «Сафьяновская медь»?
10. К сожалению, в диссертации приведены ссылки на принятые к печати, но еще неопубликованные работы: [32, 123, 146, 156, 198, 290, 307-309].
11. В главе 1 приведен обзор основных методов извлечения, концентрирования, рафинирования цветных и редких металлов из промпродуктов и отходов предприятий (с.18-41 диссертации). Можно было пожертвовать описанием пиро- и гидрометаллургических методов (с.18-30), поскольку в дальнейшем речь о них не идет.
12. Заряд измеряется в кулонах, а не вольтах (с.42-43 диссертации).
13. Уравнение 2.22 на с. 52 для расчета дисперсии не правильное. Это сумма квадратов (SS) отклонений случайной величины от среднего, а не дисперсия. Для того чтобы получить дисперсию, SS нужно разделить на число степеней свободы, в данном случае $(n - 1)$.

14. Не указана температура, для которой рассчитаны ΔG активации (табл. 3.9). Не приведены доверительные интервалы и доверительная вероятность для получаемых термодинамических функций, без которых термодинамическая информация является малозначимой.
15. С.93, 5-й абзац снизу, – не понятна фраза: «...оптимальное значение рН = 7,9–8,6 для извлечения свыше 95 % Zn^{2+} ; в остальном цинка количественно сорбируются смолой Lewatit TP207».
16. Рис. 3.11 перенасыщен информацией (3 сорбента и 3 сорбата $Zn(II)$, $In(III)$, $Fe(III)$)? С какой целью приведены кривые извлечения индия и железа, если раздел 3.1.3 целиком посвящен сорбции цинка?

Заключение

Несмотря на ряд замечаний, имеющих частный, зачастую дискуссионный, характер и не снижающих общую положительную оценку, диссертация может быть классифицирована как выполненная на высоком научном уровне и обладающая достаточной практической ценностью законченная научно-квалификационная работа. Диссертация соответствует специальности 05.16.02 – Металлургия черных, цветных и редких металлов по техническим наукам.

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 завершённостью его реализации. Сделанные выводы и рекомендации достоверны и сомнений не вызывают. Исходя из проведённой оценки актуальности рассматриваемой проблемы, степени обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверности и новизны, научной и практической значимости считаю, 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 УРФУ, а её автор, Тимофеев Константин Леонидович,

