

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу *Тимофеева Константина Леонидовича*

«Сорбционное извлечение цветных и редких металлов из промышленных растворов горно-металлургических предприятий»,

представленной на соискание ученой степени *доктора технических наук* по специальности 05.16.02 – **Металлургия черных, цветных и редких металлов**

Актуальность темы. Стабильный мировой спрос на цветные и редкие металлы в современных условиях истощения традиционной, для цветной металлургии, рудной базы и высокие затраты на разработку месторождений в купе с острой необходимостью снижения воздействия предприятий цветной металлургии на окружающую среду, требованием рационального и комплексного использования природных ресурсов и уменьшения потерь ценных компонентов с отходами производства заставляют искать технологические решения для создания безопасных технологий глубокого извлечения ценных компонентов из различных видов техногенного сырья, в том числе из продуктивных растворов и сточных вод горно-металлургических предприятий. Для извлечения металлов из растворов в гидрометаллургии и очистке вод широко используется сорбционный метод. Ключевыми вопросами создания технологии на его основе является выбор сорбента, режимных параметров его эксплуатации на основе лабораторного эксперимента и оптимизация параметров для эффективной переработки поликомпонентных растворов с различной концентрацией извлекаемых компонентов. Поэтому совершенствование теории и практики сорбции металлов из растворов, изыскание новых подходов к оптимизации существующих или созданию новых эффективных технологий на основе современных сорбентов является **актуальной задачей**, а диссертация Тимофеева Константина Леонидовича, посвященная решению этих задач в области извлечения цветных и редких металлов из промышленных растворов горно-металлургических предприятий является **своевременной как с научной, так и с практической точек зрения**.

Работа соответствует паспорту специальности 05.16.02 – **Металлургия черных, цветных и редких металлов**, поскольку решает задачи теоретической и практической разработки методов, технологий получения цветных и редких металлов, процессов формирования попутной продукции на основе изучения закономерностей массопереноса; основным ее объектом являются техногенное сырье, процессы для производства металлов; основным содержанием – исследование и разработка технологий получения металлов, комплексное извлечение попутных элементов, подавление вредных воздействий на окружающую среду, разработка математических моделей металлургических процессов с прогнозированием конечных результатов; областью исследований является гидрометаллургия.

Диссертационное исследование отличает широкий охват анализируемых методов извлечения, концентрирования, рафинирования цветных и редких металлов из промпродуктов и отходов предприятий; разнообразие объектов исследования (растворов и сорбентов) как по происхождению, так и по качественно-количественным характеристикам, что с одной стороны расширяет диапазон применимости результатов исследования, но затрудняет систематизацию результатов и структурирование самого исследования. При этом сделанные автором выводы и заключения по априорным материалам в рамках обзора теории и практики показывают, что Константин Леонидович провел его осмысленный анализ, с привлечением своего производственного опыта и корректно интерпретировал собранную информацию.

Диссертантом получен и проанализирован большой объем экспериментальных данных по кинетике сорбции и сорбционной активности ионообменных смол и минеральных сорбентов в том числе модифицированных в условиях статической и динамической сорбции из моно-, би- и поликомпонентных растворов, содержащих железо, медь, цинк, марганец, никель и индий.

Личный вклад автора не вызывает сомнений и заключается в анализе современного состояния переработки растворов предприятий цветной металлургии, постановке задачи исследования, обосновании подходов к исследованию, участии в организации и выполнении экспериментов и в проведении лабораторных и промышленных испытаний.

Практическая значимость работы очевидна и заключается в том, что разработан комплекс технологических решений и на его основе созданы оригинальные технологии, позволяющие как селективное извлечение ценных компонентов, так и очистку технологических растворов: шахтных, подотвальных и сточных вод горно-металлургических предприятий, рафинатов, - с получением: дополнительных товарных металлосодержащих продуктов, пригодных для получения чистых металлов, в том числе марочного индия; нормативно очищенных вод. Получены уравнения регрессионных зависимостей определяющие значения параметров изучаемых сорбционных систем в зависимости от величины основных физико-химических параметров операций выделения заданных компонентов из различных по составу промышленных растворов горно-металлургических предприятий, которые могут быть использованы для анализа и оптимизации технологий.

Следует отметить, что результаты выполненных исследований использованы в проектных решениях по модернизации технологий и при разработке технологических регламентов получения никеля, меди, цинка, индия на предприятиях ОАО «УГМК», а разработанные сорбционные технологии предложены к внедрению и апробированы в промышленном масштабе. Суммарный экономический эффект без учета эколого-экономической составляющей - 60 млн. руб/год.

Работа имеет и научную новизну, которая, по моему мнению, заключается: в попытке систематизации и синтезе результатов анализа свойств сорбентов, особенностей их сорбционного поведения и параметров сорбции металлов из поликомпонентных растворов; в теоретическом обосновании механизмов извлечения, в расширении научных знаний о кинетике, селективности и последовательности сорбции цветных и редких металлов в зависимости от компонентности, концентрации растворов, вида и особенностей сорбента; в развитии подходов к проведению комплексного теоретико-экспериментального исследования для обоснования выбора сорбентов, позволяющих эффективно комплексно или селективно извлекать цветные и редкие металлы из промышленных растворов.

В качестве общего замечания, не влияющего на значимость полученных результатов, а касающегося только их представления, следует отметить, что авторские формулировки некоторых пунктов научной новизны и практической значимости недостаточно конкретизированы в отношении полученных в работе результатов от чего их можно применить к любому исследованию в области сорбционного извлечения металлов из растворов.

Достоверность научных положений и выводов обусловлена использованием комплекса классических методов изучения взаимодействия сорбтив-сорбент и современных физико-химических методов анализа, большим объемом экспериментальных данных и обработкой, полученных данных, с использованием современных программ.

Диссертация состоит из семи глав, заключения, списка литературы из 450 наименований и 22 приложений. Результаты изложены грамотным инженерным языком, в терминологии, соответствующей области научного знания, однако в тексте эпизодически встречаются опечатки, описки и стилистические погрешности, отсутствует единообразие

оформления. Например, в качестве разделительных знаков значений параметров в одной и той же таблице используется и запятая и точка.

Глава 1 посвящена обзору научно-технической литературы и анализу основных методов и технологических решений извлечения, концентрирования, рафинирования цветных и редких металлов из промпродуктов и отходов предприятий и выбору направления исследования.

Глава 2 содержит описание объектов и методов исследования, методик синтеза и модификации сорбентов.

Главы 3 и 4 посвящены вопросам изучения закономерностей выделения металлов из растворов соответственно органическими и неорганическими сорбентами и не связаны между собой. Проведен всесторонний сравнительный анализ изотерм сорбции, установлены адекватно описывающие кинетику процессов модели псевдопервого и псевдвторого порядка, рассчитаны термодинамические характеристики процессов. Описаны результаты лабораторных экспериментов определения показателей сорбции (степень извлечения, коэффициент распределения, коэффициент разделения) в зависимости от значения различных физических и химических, качественных и количественных факторов ($J:T$, pH , T °C, τ , C_{Me}) позволяющие по совокупности показателей выявить закономерности сорбции ионов цветных и редких металлов, особенности и преимущества сорбентов при извлечении из поликомпонентных растворов различной концентрации. Определены емкостные характеристики сорбентов: СОЕ, ДОЕ, ПДОЕ. Изучены особенности механизма сорбции, уточнены лимитирующие стадии. Сделанные по главам выводы представляют собой описание выявленных закономерностей и рациональных параметров ионного обмена цветных и редких металлов на селективных ионообменных смолах и перспективы их практического применения для реализации технологий с глубоким извлечением элементов.

В главе 5 изучены изменения состояния поверхности сорбентов методом ИК спектроскопии с целью подтверждения сделанных в главах 3 и 4 выводов о механизмах сорбции металлов на органической и минеральной поверхностях сорбентов. В приложениях относящихся к 5-той главе достаточно полно представлены полученные спектры и протоколы исследований. Следует отметить, что выделение этих исследований в отдельную главу, на мой взгляд, было излишним, поскольку при такой компоновке материала была, в некотором роде, утеряна связь с предыдущими исследованиями.

Глава 6 посвящена изучению влияния физико-химических параметров процесса экстракции на выделение металлов из растворов. Экстракция рассматривается на стадии доведения металлсодержащего продукта до наиболее высокой кондиции в соответствии с требованиями заказчиков. Комплекс исследований позволил выявить возможность и определить режимные параметры глубокого извлечения примесей Fe, Cu, Zn; Ca, Mg, разработать комбинированную осадительно-экстракционную технологию получения высокочистого никеля.

В главе 7 описаны технологические решения очистки сточных вод и переработки продуктивных растворов, даны технологические схемы, материальные балансы, результаты укрупненных испытаний, а так же проведена экономическая оценка разработанных технологий.

Положения, выносимые на защиту сформулированы не как никем ранее не выдвинутыми тезисы, а представляют собой скорее перечень выполненных исследований и достигнутых результатов, однако такая формулировка является допустимой и позволяет оценить результаты научной деятельности, показывает насколько полезно проведенное исследование и какова его ценность. Все заявленные в положениях моменты в диссертации присутствуют и подробно описаны с использованием результатов теоретических и

эмпирических исследований. Доказана достоверность и новизна выявленных физико-химических закономерностей процессов селективной сорбции цветных и редких металлов из модельных и промышленных растворов различного элементного состава, адекватность полученных математических зависимостей, уточнены механизмы закрепления извлекаемых компонентов на поверхности и в объеме сорбентов в выбранной области экспериментирования.

Автореферат соответствует основным положениям текста диссертации.

По теме диссертации **опубликовано** 32 работы, включая 19 научных статей в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, из них 13 статей, опубликованных в журналах, индексируемых в международных базах данных; 4 коллективных монографии; 3 патента Российской Федерации на изобретения.

Методология выполненного исследования – комплексное теоретико-экспериментальное изучение процессов сорбции и их описание с использованием закона действующих масс, математических и термодинамических моделей. Для изучения сорбционных и иных гидро- и пирометаллургических процессов разработаны оригинальные лабораторные и крупнотоннажные установки. Используются аттестованные современные физико-химические методы исследования: сканирующая электронная микроскопия, атомно-абсорбционный анализ, ИК-спектроскопия.

Положения и результаты работы прошли широкую апробацию, с 2014 г. неоднократно доложены и обсуждены на нескольких международных симпозиумах и конференциях, в том числе: на Международном конгрессе «Техноген» - 2014, 2017, 2019; Euro PM 2019 «Metal Matrix Composites and Friction Materials» (Маастрихт, 2019). Работа прошла апробирование в авторитетных научных организациях: Институт проблем комплексного освоения недр РАН (Москва); ОАО «Гиредмет» (Москва); АО «Гипроникель» (Санкт-Петербург) с получением положительных заключений и рекомендаций к защите.

После ознакомления с диссертацией и авторефератом появились следующие **вопросы и замечания**:

1. В работе представлен ограниченный перечень российских ученых, *«занимающихся вопросами увеличения количества и качества получаемых цветных и редких металлов при одновременном снижении себестоимости производства»*, не в полной мере отражающий современное состояние исследований в области, соответствующей теме докторской диссертации. Следовало бы указать также известных Российских ученых, занимающихся непосредственно развитием научных основ извлечения металлов из техногенных растворов сорбционными методами, что показало бы соответствующую требованиям к докторской диссертации осведомленность автора.

2. В цели исследования (стр. 7 дисс.) наряду с разработкой технологий заявлена разработка принципиальных подходов селективного извлечения и концентрирования цветных и редких металлов. В выводах по главам и заключении не конкретизируется, какие именно принципиальные подходы были разработаны, что затрудняет оценку достижения поставленной цели.

3. В диссертации изучено несколько объектов: шахтные воды, продуктивные растворы, более 10 видов сорбентов разного происхождения. В сделанном в работе описании структуры исследований затруднительно увидеть взаимосвязь между экспериментами на разных объектах и логику работы. Следовало в диссертации или автореферате привести структуру исследований в виде алгоритма или схемы.

4. При формулировании новизны, связанной с установлением рядов селективности сорбентов к сорбатам следовало указать диапазон концентраций, для которых сделанные

выводы однозначно верны, поскольку не изучалось влияние концентрации в широком диапазоне.

5. Литературный обзор предполагает критический анализ априорной информации, обоснование выбора объектов, направлений и методов исследования. Сделанный обзор убеждает в том, что для переработки горно-металлургических отходов разработано большое количество методов, но недостаточно конкретизирует их недостатки, область применения, а также не обосновывает выбор объектов исследования. Излишне много внимания в обзоре уделено получению кондиционных продуктов методами сухого обогащения.

6. Вывод о возможности количественного отделения ионов индия от железа(III) на смоле Purolite S955 сделан на основании сравнительного анализа СОВ смолы, коэффициентов гелевой диффузии, констант скорости внешней и внутренней диффузии элементов, при сорбции их из бинарного раствора «индий – железо(III)» только при одном соотношении концентраций: $0,61 \text{ г/дм}^3 \text{ In}^{3+}$; к $0,23 \text{ г/дм}^3 \text{ Fe}^{3+}$. При этом на стр. 122 дисс., сказано, что *«Вероятнее всего, сорбция индия при низкой концентрации в растворе ($0,013 \text{ г/дм}^3$) подавлена конкурирующей сорбцией ионов железа ($10,6 \text{ г/дм}^3$)*. Возникает вопрос о граничном соотношении концентраций In^{3+} и Fe^{3+} , при котором целесообразно их количественное разделение.

7. На предложенных технологических схемах очистки воды (рис.7.4, 7.18), вода после регенерации, взрыхления и промывки фильтрующей загрузки направляется в оборот, в голову процесса, что будет способствовать росту содержания взвеси в воде, поступающей на фильтрование с уменьшением продолжительности фильтроцикла. Следовало предусмотреть накопление и осветление промывных вод с утилизацией шламов. В схеме рис.7.12 регенерация кварцевой загрузки фильтра упущена.

8. Не описан и поэтому не понятен классификационный признак, по которому проведена систематизация сорбентов, представленная в табл. 7, гл 7. стр.197 дисс.

9. Не понятно, зачем при разработке технологии очистки рудничных вод стр. 205 дисс. проводилось изучение влияния расхода перманганата калия в широком диапазоне концентрации от $0,5$ до 8 мг/дм^3 на деманганацію воды и снижение концентрации остальных металлов. Деманганація воды перманганатом калия известный, эффективный и технологически простой метод удаления марганца. Известно, что для удаления $1,0 \text{ мг Mn}$ требуется $1,88 \text{ мг KMnO}_4$. То есть при концентрации в исходной воде марганца $1,12 \text{ мг/дм}^3$ рациональным расходом KMnO_4 будет $2,1 \text{ мг/дм}^3$, что и подтверждено результатами эксперимента. *«Полученные результаты свидетельствуют о том, что добавление перманганата калия с расходом около $2-2,5 \text{ мг/дм}^3$ обеспечивает достижение нормативных и наилучших показателей очистки дренажной воды.»* При этом в результате введения в воду перманганата калия растворенный в ней марганец окисляется, образуется дисперсный осадок оксида марганца MnO_2 , имеющий большую удельную поверхность, который эффективно сорбирует другие металлы, что также получено в эксперименте.

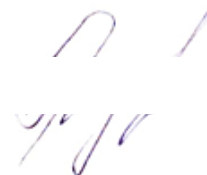
10. Для определения степени заполнения поверхности сорбента сорбтивом адсорбция выражается в ммоль/м^2 , определяется также какие поры (микро, макро или переходные) преимущественно участвуют в адсорбции, поэтому при проведении исследований важными характеристиками минеральных сорбентов являются площадь общей поверхности, пористость и распределение пор по размерам. Были ли изучены эти характеристики и чем вызвана необходимость представления в работе значений сорбции в разной размерности мг/г , мг-экв/г , ммоль/г , ммоль-экв/г и даже ммоль/дм^3 ?

11. Количество накопленных промышленных отходов исчисляется не сотнями миллионов тон, как указано на стр. 18 дисс., а уже сотнями миллиардов только в России (по данным Росстата).

Перечисленные выше замечания и вопросы не снижают научной и практической ценности проведенных исследований и не влияют на общую положительную оценку работы. Диссертационная работа выполнена на высоком научном и экспериментальном уровнях, в ней изложены новые научно обоснованные технологические решения для эффективного извлечения цветных и редких металлов из растворов с получением востребованных сырьевых продуктов для дальнейшего получения чистых металлов.

Диссертационная работа соответствует специальности 05.16.02 – Metallurgy чёрных, цветных и редких металлов и требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Тимофеев Константин Леонидовича, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.02 – Metallurgy чёрных, цветных и редких металлов.

Официальный оппонент,
доктор технических наук, доцент,
профессор кафедры геологии, маркшейдерского дела и
обогащения федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Магнитогорский государственный технический уни-
верситет им. Г.И. Носова»,



Н.Н. Орехова

17.08.2021.

Орехова Наталья Николаевна
Место работы: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Магнитогорский государственный технический университет им.
Г.И. Носова»
Адрес: 455000, Россия, г. Магнитогорск, пр. Ленина, дом 38
Телефон: +7(3519)28-85-55
e-mail: n_orehova@mail.ru

