

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

Актуальность проблемы исследования обусловлена теоретическим обоснованием и практическим вовлечением в гидрометаллургическую переработку некоторых видов промышленных растворов и сточных вод горно-металлургических предприятий. В процессе эксплуатации рудных месторождений окружающая среда загрязняется, как правило, тяжелыми цветными металлами, переходящих в поверхностные, подотвальные и шахтные воды. Для снижения степени загрязнения открытых водоемов практикуют вторичное использование очищенной воды в замкнутых ресурсосберегающих, безотходных переделах в промышленности, а также уменьшение потребления воды в производственных процессах. Рекуперированные в процессе очистки растворов цветные металлы и их соединения утилизируют в существующих пиromеталлургических переделах.

Структура и анализ работы

Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, заключения, приложений, списка литературы из 450 наименований использованных источников отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 335 страницах машинописного текста, содержит 94 рисунка и 167 таблиц.

Во введении обоснована актуальность и определена степень разработанности проблемы исследования, идентифицированы объекты и предметы научного поиска, указана цель и установлены задачи работы, дана оценка научной новизны, теоретической и практической значимости полученных результатов, сформулированы выносимые на защиту положения.

В первой главе дана развернутая информация по действующим сорбционным технологиям переработки жидких систем поликомпонентного состава. Сформулированы основные положения диссертации, подлежащие защите.

Во второй главе охарактеризована методологическая база выполненных исследований в статическом и динамическом режимах, дана оценка достоверности полученных результатов, приведена характеристика использованных в работе ионитов.

В третьей главе изучены закономерности сорбции ионов цветных и редких металлов на органических синтетических смолах.

Степень извлечения элементов из раствора и значения статической обменной емкости (СОЕ) возрастают для интервалов рН, где существуют мало гидратированные однозарядные отрицательные гидроксо-ионы, например $\text{Mn}(\text{OH})_3^-$, по сравнению с сорбцией гидратированных двухзарядных катионов $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$. Резкое увеличение степени извлечения при $\text{pH} > 9,5-10$ обусловлено также осаждением гидроксида марганца (II) в структуре сорбента.

Оптимальное значение рН 7,9–8,6 при извлечении Zn ($\epsilon \geq 88 \%$) обеспечивает минимальную концентрацию элемента в растворе, вследствие совмещения гидролитического осаждения и ионного обмена. При значениях рН = 10,5–11,2 сорбируются отрицательные гидроксокомплексы цинка, не взаимодействующие с группами COO^- ионита, а степень извлечения снижается. Полученные зависимости для Zn соответствуют данным для Mn в сильнощелочной области. Дополнительной операцией являлась предварительная фильтрация растворов на сорбцию, что позволило исключить эффект соосаждения гидроксидов цинка на поверхности и в порах ионита.

Для лимитирующей стадии кинетики сорбции установлено, что при малой степени заполнения синтезированных смол сорбатом преобладает внешнедиффузионный механизм; при увеличении степени заполнения – усиливается внутридиффузионный фактор; в целом, процесс протекает в смешанном режиме, а именно: контролируется диффузией в пленке

раствора и в зерне сорбента, а также значительный вклад оказывает химическое взаимодействие, что подтверждается высокой адекватностью кинетических моделей сорбции псевдопервого и псевдвторого порядка.

В четвёртой главе рассмотрены закономерности сорбции ионов цветных и редких металлов на модифицированных минеральных реагентах.

Адсорбция катионов никеля, цинка и меди при pH 7–8 на монтмориллоните в Ca-форме ниже, чем в Na-форме, что вероятно обусловлено большими стерическими затруднениями для Ca^{2+} , по сравнению с Na^+ , при замещении на противоионы металлов. При последующей интеркаляции Na-формы монтмориллонита прекурсорами – смесью анионных ПАВ алкилкарбокисилоксанов $(-\text{R}_2\text{Si}_3\text{O}_5)_{70-80}$, увеличивается емкость минерального сорбента, а также расширяется область pH, соответствующих высокой степени извлечения металлов, благодаря интенсификации адсорбции в тонких порах сорбента за счет увеличения энергетического сродства между активными участками поверхности монтмориллонита и ионами адсорбтива.

В слабощелочной области ($\text{pH} \geq 7-8$) установлено наличие линейной формы изотермы адсорбции меди вследствие образования гидроксида $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и его последующей коагуляции с частицами адсорбента в режиме гетероадагуляции; при малых концентрациях никеля вследствие поликонденсации в фазе сорбента образуется гидроксид $\text{Ni}(\text{OH})_2$, процесс усиливается при повышении значений pH; снижение степени извлечения цинка, связанное с образованием цинкат-ионов $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ в поверхностных слоях монтмориллонита, частицы которого обработаны щелочными прекурсорами, когда цинкат-ионы десорбируются из твердой фазы в жидкую подобно амфотерным металлам (медь, алюминий и др.); для монтмориллонита, интеркалированного амфотерными прекурсорами, расширяется диапазон pH высокого извлечения никеля из-за роста обменной емкости, вследствие интенсификации сорбции вероятно образующихся комплексных соединений.

В пятой главе приведены результаты ИК-спектроскопии и электронной микроскопии изученных органических и минеральных сорбентов, которые

подтвердили ранее выявленные закономерности: катионы жесткости взаимодействуют с функциональными группами смолы Lewatit TP207; выявленные колебания аминогрупп косвенно подтверждают комплексообразование ионита Lewatit TP207 с медью и цинком.

Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа зафиксировано равномерное распределение никеля и марганца в фазе Lewatit TP207, а для меди – равномерное в пределах внешней границы зерна ионообменной смолы на глубину около $1/5$ радиуса зерна, за пределами данной зоны атомы меди присутствуют в гораздо меньшей степени. Равномерное распределение никеля и марганца в фазе ионита свидетельствует об отсутствии каких-либо стерических затруднений, препятствующих их проникновению и сорбции внутри зерен смолы. Для меди, вероятно, характерно осаждение гидроксидных форм в поверхностных слоях зерен сорбента при $pH > 6$.

В шестой главе приведены данные по выделению ионов металлов из раствора экстракцией. Исследования по очистке сульфатных никелевых растворов включали в себя: растворение черновых кристаллов никелевого купороса и очистка раствора от железа; экстракционную очистку раствора сульфата никеля от примесей в четыре ступени экстрагентом Д2ЭГФК и три ступени реэкстракции; экстракцию никеля из очищенного раствора экстрагентом «Versatic 10» в пять ступеней, двумя промывками и двумя ступенями реэкстракции. Очистку сульфатных никелевых растворов от железа осуществляли традиционным методом – осаждением сепарированным мелом при $pH \sim 5$ и барботированием сжатым воздухом при температуре 343 К. При очистке никелевых растворов от примесей экстрагентом (20 % Д2ЭГФК в 40 % парафинов и 40 % жирных кислот) в Na-форме при стандартных условиях (О:В = 1:1, продолжительность контакта фаз 10 мин, температура ~ 220 К, количество ступеней – 4) степень извлечения элементов составила не менее, %: 95 Cu; 99 Zn; 83 Ca, 25 Mg. Для извлечения магния необходим более селективный экстрагент и подбор дополнительного количества оптимальных условий, включая pH, количество ступеней и т.д., что усложнит процесс и, в

целом, повысит стоимость технологии экстракции. В качестве альтернативного варианта предложена комбинированная технология, предусматривающая гидролитическую очистку от железа, экстракционное извлечение меди, цинка и кальция; разделение никеля и магния осаждением гидроксида никеля; растворение гидроксида никеля в серной кислоте; упаривание никелевого купороса.

Седьмая глава посвящена анализу результатов укрупненных, опытно-промышленных и заводских испытаний с обоснованием технологических схем извлечения цветных и редких металлов из технологических растворов и сточных вод. Положительные характеристики получены для иминодиуксусных смол, в частности Lewatit TP207, использованных для селективного извлечения меди, цинка, никеля из растворов с высоким содержанием ионов жесткости до нормативов ПДК для природных водоемов. Неорганические сорбенты (КФГМ-7) успешно применяют для удаления железа, марганца, цинка из дренажных вод металлургических предприятий. Минеральный реагент «Метозоль», модифицированный экстрагентом Д2ЭГФК, позволяет селективно извлекать ионий из растворов на фоне макроконцентраций цинка и железа. Разработаны технологические схемы и регламенты по очистке карьерных вод Сафьяновского месторождения до требований ПДК_{рыб-хоз}, шахтных вод медного рудника до качества питьевой воды,

В целом, результаты представленного автором завершённого исследования вполне достаточны для обоснования новых технологий и подтверждают перспективы их внедрения.

Научную новизну и теоретическую значимость исследования составляют:

1. Рассчитанные термодинамические параметры процесса взаимодействия ионов цветных и редких металлов с ионообменными органическими смолами, а также минеральными природными и модифицированными реагентами на основе монтмориллонита:

2. Данные ИК-спектроскопического исследования для ионообменных систем, характеризующих ионообменный механизм взаимодействия сорбтивов с функциональными группами сорбентов, а также образование хелатных комплексов.

3. Обоснованные параметры иммобилизации модифицированного алюмосиликата («Метозоль») неионогенным флокулянтom («Праестол-2500») на инертном носителе (кварцевый песок) для осуществления селективной сорбции ионов индия в динамическом режиме.

4. Математическое описание процессов извлечения сорбтивов из растворов и сорбатов из органических смол в форме квадратичных полиномиальных зависимостей, определяющих характеристики процессов сорбции/десорбции от основных физико-химических параметров ионообменных систем.

5. Основные физико–химические закономерности адсорбции и сорбции ионов цветных и редких металлов на органических ионообменных смолах и минеральных сорбентах, включая идентификацию моделей сорбции и кинетики с определением лимитирующих стадий и преобладающего механизма сорбции, выявление рядов селективности сорбентов к сорбтивам.

Практическая значимость работы заключается:

1. В разработке и опробовании в режиме реальной эксплуатации новых технологий для переработки промежуточных продуктов и производственных растворов с выделением ряда цветных и редких металлов в состав товарной продукции.

2. В создании, оптимизации и внедрении оригинальных технологий по комплексной переработке технологических растворов, шахтных, подотвальных и сточных вод горно-металлургических предприятий.

3. В установлении регрессионных зависимостей, определяющих показателей систем 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.

4. В использовании результатов исследований в проектных решениях по модернизации технологии производства и при разработке технологических регламентов получения ряда цветных и редких металлов на предприятиях АО «УГМК», с получением реального эколого-экономическим эффектом.

Разработанные технические решения защищены патентами Российской Федерации.

Достоверность полученных результатов, выводов и рекомендаций основана на использовании стандартных методик исследования, современного оборудования и специализированного программного обеспечения, подтверждается сходимостью результатов теоретического и экспериментального моделирования, их соответствием известным данным в области теории и практики металлургических процессов.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

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

Изложенные в диссертации технологические разработки необходимо использовать при реконструкции существующих или организации новых производств по селективному извлечению цветных и редких металлов из промежуточных продуктов, сточных вод и технологических растворов.

Замечания и вопросы по диссертационной работе Тимофеева К.Л.

1. Среди задач исследования указана «разработка и практическое применение способов по улучшению свойств вторичного сырья для получения цветных и редких металлов; технологий по подготовке рудного и иного сырья, необходимого для получения металлов и сплавов». Каким образом эта задача решена в данной работе?

2. В установленных автором рядах селективности сорбентов сорбтив Zn^{2+} указан во всех рядах, что затрудняет оценку сорбентов применительно к нему.

3. Адсорбция катионов на сорбентах в данной работе рассмотрена с т.з. моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича. Однако в тексте диссертации модель Дубинина-Радушкевича практически не используется. Ни самого уравнения, ни расчета его коэффициентов не приведено. Есть указания на то, что модель могла бы объяснить S-образный участок изотермы сорбции Ni и Mn на Lewatit TP207 (рис. 3.6, 3.15) наличием в смоле функциональных центров различной природы и адсорбционной активности. Тогда почему этот же эффект на этом же сорбенте не проявляется при сорбции Zn, Ca, Mg (рис 3.20)? Между тем, модель может быть использована для расчета средней свободной энергии адсорбции и весьма информативна в плане идентификации физической или химической адсорбции, чему автор уделяет много внимания.

4. Чем объяснить, что у переведенных в Na-форму монтмориллонитов изотерма адсорбции приобретает ленгмюровский вид? Можно ли это сопоставить с переходом от модели Дубинина-Радушкевича к модели Ленгмюра-Фрейндлиха?

5. Каков механизм взаимодействия Д2ЭГФК с монтмориллонитом в процессе синтеза сорбента «Метозоль»?

6. Как использовались другие модификации монтмориллонита, интеркаллированные, к примеру, CaCO₃ и органическими веществами с эфирными и карбоксильными активными группировками, упомянутые в гл.2 диссертации (стр. 47)?

7. Имеются несоответствия положений диссертации. Так, в гл.3 указано, что для сорбции индия из многокомпонентных растворов наибольший интерес представляют иониты Purolite S955 и Lewatit TP260 (стр 107). На стр 125 также сделан вывод, что селективное выделение и концентрирование индия из растворов In-Fe³⁺ / In-Zn следует вести на сорбентах Lewatit TP260/Purolite S955. Однако в начале гл.7 (стр 198) сделано заключение «Реагент «Метозоль», модифицированный экстрагентом Д2ЭГФК, в отличие от ионообменных смол (Lewatit TP260, Purolite S955) позволяет селективно извлекать индий из растворов на фоне макроконцентраций цинка и железа»?

8. Почему для технологии извлечения индия был в итоге выбран «Метозоль», если в п.1а) Заключения диссертации (стр 287) указано, что степень извлечения ионов In^{3+} на органических сорбентах Purolite S955, Lewatit TP260 составляет 95–99%, а на минеральном сорбенте «Метозоль»: 40–70%?

9. На основе анализа графиков трехмерных поверхностей в координатах « $Y_1(i,j) - f(X_i, X_j)$ » (рис. 7.20) изображающих достижение максимальных значений ПДОЕ по индию реагента «Метозоль» (Y_1 , мг/г), сделано заключение, что «...при увеличении температуры и концентрации индия в водной фазе, значения ПДОЕ реагента «Метозоль» возрастают» (стр 288). При этом, например, на поверхности $Y_1(2,3) = f(X_2, X_3)$ явно видно, что максимум Y соответствует минимальным значениям X_2 - исходная концентрация и X_3 - температура (рис. 7.20 г).

10. Представленный в списке трудов автора патент РФ «Способ очистки растворов от селена и мышьяка» имеет отношение к содержанию диссертации?

Заключение

Выявленные замечания не снижают общую положительную оценку работы. Представленная на рассмотрение 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 – Metallургия черных, цветных и редких металлов и отрасли технические науки, по которым она представлена к защите.

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. Полное представление о содержании работы дают автореферат и публикации:

девятнадцать статей в изданиях из перечня ВАК; четыре монографии; три патента на изобретение; шесть статей в сборниках.

Исходя из проведённой оценки актуальности избранной проблемы, степени обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверности и новизны, научной и практической ценности представленных материалов, следует заключить, 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, заслуживает присуждения учёной степени доктора технических наук по специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов.

Официальный оппонент: доктор технических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией химии гетерогенных процессов
ФГБУН Институт химии твердого тела

Сабирзянов
Наиль
Аделевич
25 августа 2021 г.

ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН», 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91 тел: 8 (343) 362-34-61 e-mail: sabirzyanov@him.uran.ru,

Подпись Сабирзянова Н.А. заверяю.

Уч. секретарь ИХТТ УрО РАН, к.х.н.

Е.А. Богданова

