



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
(технический университет)»
(СПбГТИ(ТУ))

Московский пр., д.26, г.Санкт-Петербург, 190013,

телеграф: Санкт-Петербург, Л-13, Технолог,
факс: ректор (812) 710-6285, общий отдел (812) 712-
7791,
телефон: (812) 710-1356,
E-mail: office@technolog.edu.ru

23.11.2016 № 2416

ОТЗЫВ

ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА О ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ
Щелоковой Елены Анатольевны
«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА
ЭКСТРАКЦИИ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ АЛИФАТИЧЕСКИМИ
СПИРТАМИ И РАЗРАБОТКА СОЛЬВОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО
ПЕРЕДЕЛА ТИТАНОМАГНЕТИТА»

на соискание ученой степени кандидата технических наук по специаль-
ности

05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Актуальность темы

Актуальность рассматриваемой работы обусловлена тем, что на сего-
дняшний день нет адекватного понимания научных основ физической химии
алифатических спиртов в системах, содержащих различные минеральные кисло-
ты в концентрациях, и условиях сольвометаллургического передела титаномаг-
нетита (ТМ). Поэтому изучение физико-химических свойств алифатических
спиртов различного строения и применение их в сольвометаллургии является
очень важной задачей.

Обоснованность и достоверность защищаемых положений, полнота решения задач.

Диссертант выносит на защиту ряд новых систематизированных научных положений с разной степенью их обоснованности (экспериментальное исследование физико-химических свойств спиртов в условиях экстракции минеральных кислот, применение спиртов, насыщенных соляной кислотой, для вскрытия титано-магнетита). Методики экспериментов, приборная база и методы интерпретации полученных результатов позволяют утверждать, что результаты, полученные диссертантом достоверны.

Научная новизна

Получены количественные данные по взаимной растворимости компонентов в системах $(\text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4) - \text{ROH}$ ($\text{R} = \text{C}_5\text{-C}_{10}$) – вода в широком диапазоне концентраций кислот HCl от 0.1 до 12.5 моль/л, H_2SO_4 от 0.1 до 17.8 моль/л, H_3PO_4 от 0.1 до 14.7 моль/л. Установлен характер влияния природы кислоты, длины и строения углеводородного радикала спирта на взаимную растворимость компонентов в исследованных системах.

Впервые изучена кинетика разложения ТМ в неводной среде (1-октанольном хлороводородном экстрагенте). Установлено, что присутствие органического компонента приводит к снижению показателя энергии активации с 10.3 до 2 кДж/моль, что способствует увеличению скорости реакции разложения ТМ.

С использованием метода ИК-спектроскопии установлено, что процесс перехода железа(III) в фазу неводного растворителя реализуется по гидратно-сольватному механизму, что подтверждает важную роль микрофазы воды при неводном разложении.

Практическая значимость

Практической значимостью работы явилось разработка и успешные испытания экстракционной технологии извлечения алифатическими спиртами фосфорной кислоты из производственных растворов, получаемых сернокислотным разложением апатитового концентрата. В результате были разработаны исходные данные для создания экстракционного каскада опытно-промышленной

установки получения очищенных растворов фосфорной кислоты с использованием в качестве экстрагента 2-этилгексанола-1, а также предложена принципиальная схема сольвометаллургической переработки ТМ с использованием в качестве растворителя 1-октанольного хлороводородного экстракта.

Полученные диссертантом результаты соответствуют сформулированной им основной цели работы - исследование закономерностей экстракции минеральных кислот (МК) одноатомными алифатическими спиртами и разработка сольвометаллургического передела титаномагнетитового концентрата.

Оформление диссертации и автореферата.

В диссертации автор достаточно полно отражает вклад других исследователей по теме, соприкасающейся с темой диссертации. Подтверждением этого служит список литературы, включающий в себя 200 наименований источников информации. Язык автореферата и диссертации отражает умение соискателя содержательно оформить выводы и показать результативность проведенного исследования.

Оценка содержания диссертации.

Диссертация общим объемом 169 стр. печатного текста состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов физико-химического исследования экстрагентов, результатам исследования разложения минерального сырья, выводов, списка литературы и пяти приложений. Она содержит 46 рисунков и 46 таблиц, список литературы насчитывает 200 наименований. Диссертация и автореферат аккуратно оформлены и иллюстрированы. Диссертация представляет собой логически завершенную работу с ясно сформулированными целями и задачами, описанием способов их реализации и выводами. Качество оформления диссертации хорошее. По материалам диссертации опубликованы 12 научных статей и 9 докладов на российских и международных конференциях. Это свидетельствует о высоком уровне представленных в диссертации результатов исследований автора. Содержание автореферата соответствует основным положениям и выводам диссертации.

Во введении излагаются вопросы, связанные с актуальностью темы, цель данной работы, рассматривается научная новизна работы и ее практическая значимость, а также основные положения, выносимые на защиту.

Существующая на ОАО «Апатит» технология переработки апатитонефелиновой руды производит в качестве отходов настоящие техногенные месторождения. В отходы ежегодно переходят сотни тысяч тонн титаномагнетита, содержащего титан, ванадий и железо. Извлечение этих металлов представляется актуальной задачей.

Это и обусловило выбор цели работы: исследование закономерностей экстракции минеральных кислот (МК) одноатомными алифатическими спиртами и разработка сольвометаллургического передела титаномагнетитового концентрата (ТМ).

В обзоре литературы проанализированы основные способы экстракционного извлечения минеральных кислот как из чистых растворов, так и из растворов, содержащих различные неорганические примеси, экстрагентами различных классов. Приведено описание основных пиро- и гидрометаллургических способов переработки титаномагнетитового сырья. Показана возможность применения сольвометаллургического подхода к различному виду сырья.

Во второй главе (экспериментальная часть) описаны использованные в работе экстрагенты и исходные вещества. Представлены методики проведения экспериментов, а именно: методики рентгенофазового, микрографического, гранулометрического, минералогического, микронзондового анализов, атомно-адсорбционного и химического анализа. Приборная база и методики находятся на высоком уровне.

Третья глава (результаты физико-химического исследования экстрагентов) содержит результаты физико-химических исследований процесса экстракции минеральных кислот спиртами. В качестве экстрагентов было изучено восемь спиртов различного строения. Получены эмпирические уравнения, описывающие зависимости плотности от концентрации минеральных кислот, представлены качественные зависимости вязкости, удельной электропроводности экстрактов от длины углеводородной цепочки спиртов. Проанализированы различия электропроводности экстрактов фосфорной, соляной и серной кислоты, дано убедительное качественное объяснение, основанное на силе со-

ответствующих кислот в водных растворах. Получены изотермы экстракции минеральных кислот в исследованные спирты. Установлены концентрационные границы полного смешения фаз для изученных систем и определены значения емкости спиртов по отношению к минеральным кислотам. Получены экспериментальные данные по взаимной растворимости в системах минеральная кислота – вода- спирт. Количественные данные по переходу воды в органическую фазу с ростом содержания кислоты в исходном растворе, полученные автором, несомненно представляют информацию, которую будут анализировать специалисты по математическому моделированию процесса экстракции. Методом ИК-спектроскопии изучено влияние строения спирта и концентрации кислоты на механизм и состав экстрагируемого комплекса. Подтверждено, что алифатические спирты извлекают серную кислоту по гидратно-сольватному механизму. На основании анализа данных ИК-спектров фосфорнокислых экстрактов сделан вывод о том, что фосфорная кислота извлекается спиртами по двум механизмам: гидратно-сольватному и механизму химического взаимодействия.

Полученные данные экстракции фосфорной кислоты спиртами использованы автором для усовершенствования экстракционного способа очистки фосфорной кислоты, получаемой из хибинского апатитового концентрата. Изучено влияние примесей (железо, кальций, сульфат- и фтор-ион), присутствующих в экстракционной фосфорной кислоте, на экстракцию кислоты 1-октанолом и 2-этилгексанолом-1. Полученные значения коэффициентов разделения $\beta_{к-та/примесь} = 7-20$ свидетельствуют о высокой селективности данных спиртов по отношению к фосфорной кислоте, что позволяет рекомендовать их для осуществления глубокой очистки фосфорной кислоты.

Предложен способ очистки фосфорной кислоты с использованием метода жидкостной экстракции, включающий в себя следующие операции:

- 1) экстракция кислоты с использованием алифатического спирта RON ($R = C_8-C_{10}$ или их смесей),
- 2) промывка экстракта частью реэкстракта ($C(H_3PO_4) = 8$ моль/л),
- 3) реэкстракция разбавленным реэкстрактом ($C(H_3PO_4) = 0.2$ моль/л),
- 4) очистка реэкстракта от органических примесей на активных углях,
- 5) упаривание.

Результаты лабораторных работ и испытаний в непрерывном режиме получения очищенных растворов ФК с использованием в качестве экстрагента 2-этилгексанола-1 переданы в ОАО «НПК «Русредмет» г. Санкт-Петербурга для

разработки аппаратурно-технологической схемы, составления материального баланса опытно-промышленной установки и экономического обоснования создания производства.

Четвертая глава (результаты исследования разложения минерального сырья) содержит результаты исследования распределения компонентов ТМ в процессе его разложения водными и неводными растворами хлороводородной кислоты в различных температурных и концентрационных режимах. С целью оптимизации технологии разложения ТМ и повышения концентрирования железа, титана и ванадия в конечных продуктах автором изучена возможность разложения ТМ в среде неводного растворителя, содержащего соляную кислоту. Для выбора оптимальных условий разложения ТМ 1-октанольным хлороводородным экстрактом и количественной оценки влияния основных факторов на извлечение железа, ванадия и титана при неводном разложении ТМ автор использовала метод факторного планирования эксперимента. На основе результатов факторного эксперимента получены уравнения регрессии, связывающие основные параметры процесса вскрытия ТМ и целевыми параметрами. С использованием этих зависимостей спрогнозированы оптимальные условия проведения процесса неводного разложения ТМ 1-октанольным хлороводородным экстрактом, при которых достигается максимальная степень извлечения и разделения целевых компонентов.

По результатам проведенных исследований автором определены основные параметры и показатели технологических операций, составы конечных и промежуточных продуктов, разработана и предложена принципиальная технологическая схема сольвометаллургического передела ТМ.

Диссертационная работа заканчивается выводами, списком цитируемой литературы и пятью приложениями.

Применение результатов, изложенных в диссертации, целесообразно использовать в подготовке студентов и аспирантов по специальности 05.16.02 - «Металлургия чёрных, цветных и редких металлов» (технические науки)», в

научных лабораториях и учреждениях, занимающихся экстракционными методами.

По работе можно высказать ряд замечаний и предложений:

1. В работе отсутствует экономическая оценка перспективности использования разработанного сольвометаллургического способа переработки ТМ.
2. Не рассмотрено влияние многократной высокотемпературной обработки кека на технологические свойства регенерируемого органического растворителя.
3. В работе не проверено использование соляной кислоты в обороте технологической схемы.
4. Для практического использования предлагаемого сольвометаллургического передела титаномагнетита следует провести укрупненные испытания технологии и разработать рекомендации по выбору аппаратуры.
5. В тексте диссертации имеется несколько досадных опечаток на стр. 4, 19, 46, 90, 95, 140, 141, 145, 147, 149, 151, 153, 155, 156, 157, 166.
6. В обзоре литературы на стр. 14 указаны ссылки [46-199] как относящиеся к экстракционному способу очистки минеральных кислот, однако далеко не все ссылки имеют отношение к экстракции минеральных кислот. На стр. 15 ссылка 48 цитирована неверно, в работе 49 исследована экстракция кислоты 100% ТБФ, а не 50% раствором ТБФ в о-ксилоле.
7. В списке цитированной литературы есть неправильные ссылки: на стр. 140 ссылка 26 – ошибочная, на стр. 143 в ссылке 49 приведен неправильный перевод названия статьи на русский язык, на стр. 154 ссылка 160 указана неточно, ссылка 183 повторяет ссылку 108.
8. Используются неудачные термины: на стр. 28 – «экологизированным», на стр. 95 – «монораствор»

Сделанные замечания носят рабочий и частично дискуссионный характер и должны рассматриваться скорее как пожелания автору в его дальнейшей научной работе.

Диссертационная работа **Щелоковой Елены Анатольевны** является завершённой научно-квалификационной работой, содержащей новые решения акту-

альной задачи разработки сольвометаллургического метода переработки титаномагнетита и применению алифатических спиртов для очистки фосфорной кислоты.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 05.16.02 - «Металлургия чёрных, цветных и редких металлов» (техн. науки) - пункты 1, 2, 5 и 9 и критериям, установленным п. 9. Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Щелокова Е. А. заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук.

Официальный оппонент,

Доцент кафедры редких элементов и наноматериалов на их основе Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), к. х. н., ст. н. с.

М.А. Афонин

23.11.2016

Федеральное бюджетное государственное образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»
Кафедра технологии редких элементов и наноматериалов на их основе
190013, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 26
Телефон: (812) 494-92-56
e-mail: afonin18111956@yandex.ru

Подпись *Щелокова Е.А.*
Начальник

Щ



Щелокова Е.А.