

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Соколова Артёма Юрьевича
« ЭКСТРАКЦИЯ ЖЕЛЕЗА(III) АЛИФАТИЧЕСКИМИ КЕТОНАМИ
И СПИРТАМИ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ» представленную на соискание ученой
степени кандидата технических наук по специальности 2.6.2 — металлургия черных,
цветных и редких металлов

Диссертационная работа Соколова Артёма Юрьевича посвящена исследованию экстракции железа алифатическими кетонами и их смесями с алифатическими спиртами из модельных и производственных растворов. Соединения железа, кальция и кремния в связи с высоким содержанием в земной коре при переработке руд цветных и редких металлов формируют значительное количество отходов. С образующимися железистыми, гипсовыми и кремнийсодержащими отходами теряются значительные количества ценных компонентов сырья. Перевод этих отходов в разряд техногенного сырья с последующим получением товарных продуктов и доизвлечением ценных компонентов является важной технологической и экологической задачей. Ещё более важной задачей является совершенствование технологических схем производства для предотвращения или минимизации образования отходов. Именно на решение этой задачи и направлена работа Соколова А.Ю., результаты которой в перспективе позволят значительно снизить количество железистых кеков при производстве цветных металлов.

Для этого диссертант всесторонне исследовал закономерности экстракции железа алифатическими спиртами, кетонами и их смесями из солянокислых и хлоридных растворов, что позволило разработать технологические схемы извлечения железа из технологических растворов никелевого производства Кольской ГМК с получением в качестве коммерчески востребованных товарных продуктов чистых железосодержащих соединений.

Актуальность проведенного исследования не вызывает сомнения, так как полученные результаты вносят значительный вклад, как уже было отмечено, в развитие современного производственного цикла. Автор, работая над диссертацией, выполнил большой объем экспериментальной работы, решая задачи, направленные на установление и обоснование закономерностей распределения железа в указанных экстракционных системах.

Диссертационная работа Соколова А.Ю. состоит из введения, 5-ти глав, выводов, списка цитруемой литературы и 5-ти приложений. Общий объём рукописи 154 страницы, включая 64 рисунка, 23 таблицы. Список литературы включает 199 литературных источников.

В первой главе приведен литературный обзор, в котором проанализированы различные методы удаления железа из растворов при получении цветных металлов. Продемонстрировано преимущество жидкостной экстракции перед методами гидролитического осаждения и сорбции. В частности, отмечено, что сорбционные методы очистки растворов от железа являются эффективными лишь в случае малой концентрации Fe(III) в растворе, что говорит об ограниченной возможности их применения. Проанализированы имеющиеся в литературе данные об экстракции железа всеми известными классами экстрагентов для модельных и технологических растворов и обоснована перспективность экстракционных методов для выделения железа(III) из хлоридных растворов с получением дополнительной товарной продукции вместо отвальных железистых кеков.

Во второй главе даны характеристики исходных веществ и приведены методики исследования. В частности, в этой главе описаны свойства используемых алифатических длинноцепочечных кетонов, спиртов и растворителей. Представлены методики экстракции железа как в лабораторных, так и в укрупненно-лабораторных экспериментах. Описаны методы исследования растворов и получаемых твердых продуктов.

Третья глава посвящена исследованию закономерностей экстракции железа длинноцепочечными спиртами, кетонами и их смесью. Автором детально изучено распределение железа в указанных экстракционных системах в зависимости от концентрации соляной кислоты, концентрации и природы высаливателей, концентрации экстрагентов, концентрации растворителей. Полученные результаты позволили определить оптимальные условия экстракции железа, характеризующиеся синергетическим эффектом при использовании смеси спирта и кетона. На основании данных ИК-спектроскопии сделан вывод, что синергизм смеси октанола-1 и октанона-2 возникает за счет образования менее прочных межмолекулярных водородных связей между кетоном и спиртом, вместо связи спирт-спирт. Важным результатом полученным автором является также установление факта, что «железо достаточно эффективно извлекается из большинства концентрированных хлоридных растворов цветных металлов, что говорит о возможности его извлечения для очистки производственных растворов».

Четвертая глава диссертации посвящена исследованию экстракции железа из хлоридных растворов выщелачивания минерального и техногенного сырья. Для определения оптимальных условий экстракции из многокомпонентных растворов, условий промывки органической фазы и реэкстракции автор работы использовал данные полученные в предыдущей главе. На основе выполненных экспериментальных исследований с использованием противоточного каскада экстракторов смесительно-отстойного типа разработана принципиальная технологическая схема экстракционной переработки раствора выщелачивания боксита, позволяющая получать оксид железа и регенерировать соляную кислоту. При разработке способов извлечения железа из растворов выщелачивания металлургического шлака автор диссертации впервые установил возможность одновременного окисления Fe(II) до Fe(III) и его экстракции при протекании процесса в непрерывно перемешивающейся смеси хлоридного раствора железа(II) с экстрагентом, а также объяснил многократное ускорение окисления в эмульсии органической и водной фаз переходом окисленного Fe(III) в органическую фазу, за счет чего происходит сдвиг химического равновесия реакции окисления в сторону образования продуктов реакции. Это позволяет отказаться от использования хлора для окисления железа(II) при переработке металлургических шлаков. В этой же главе описан разработанный способ получения высокочистых Fe_2O_3 и NiFe_2O_4 из растворов выщелачивания остатков дожигания синтеза карбонильного никеля с использованием в качестве экстрагентов смеси спиртов и кетонов.

В пятой главе исследована экстракция железа из хлоридных никелевых растворов, полученных при переработке медно-никелевого сырья в АО «Кольская ГМК». Предварительно автором были исследованы закономерности экстракции железа в присутствии никеля и кобальта из модельных хлоридных растворов и определены оптимальные условия селективного извлечения железа. На основании выявленных на этом этапе закономерностей, а также сведений об экстракции железа полученных ранее (главы 3,4) разработаны технологическая схема извлечения железа(III) из раствора гидрохлоридного выщелачивания никелевого порошка трубчатых печей смесью C8+C10 (70%) + ундеканон-2 (30%) и технологическая схема экстракции железа(III) ундеканон-2 из раствора гидрохлорирования магнитной фракции медно-никелевого фэйнштейна. По результатам укрупнённых испытаний разработан технологический регламент на проектирование экстракционной очистки растворов никелевого производства с получением товарной железосодержащей продукции.

Новизна и достоверность результатов: В работе впервые систематически исследованы закономерности экстракции железа длинноцепочечным спиртами, кетонами и их смесью в

зависимости от концентрации соляной кислоты, концентрации экстрагентов, концентрации растворителей. Получены сведения о влиянии макро- и микрокомпонентов на распределение железа в исследованных экстракционных системах, выявлены условия синергетической экстракции железа. Впервые продемонстрирована возможность совмещения процессов экстракции и окисления двухвалентного железа. Новизна полученных результатов подтверждается четырьмя патентами РФ. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием комплекса независимых методов исследований, которые не противоречат друг другу и общим представлениям о протекании экстракционных процессов, использованием современного оборудования и подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных. Кроме того, работы диссертанта опубликованы в рецензируемых ведущих российских и международных научных журналах и апробированы на ряде российских и международных конференций.

Практическая и теоретическая значимость: Практическая значимость работы очевидна и не нуждается в дополнительных комментариях. Можно лишь добавить, что выводы и рекомендации по практическому использованию результатов работы научно обоснованы, а разработанные технологические схемы в перспективе могут повлиять на эффективность производства цветных металлов. Кроме того, исследования Соколова А.Ю. вносят существенный вклад в развитие теории и практики экстракционных процессов. В частности, большой интерес для развития теории экстракции имеют выявленные автором работы закономерности взаимного влияния экстрагентов и модификаторов, экстрагентов и растворителей, а также взаимного влияния металлов присутствующих в водном растворе. Необходимо отметить, что все эти исследования были выполнены на хорошем научном уровне с использованием современных приборов и методов.

По диссертации имеются некоторые вопросы и замечания.

1. Стр. 53, 67 На рис. 3.11 при экстракции октанолом-1 из раствора 6 моль/л HCl степень извлечения железа примерно 50%, на рис. 3.25 при тех же условиях степень извлечения меньше 5%. Чем это объясняется?
2. В тексте диссертации нет единообразия в выражении концентрации, например, на стр. 83 встречаются моль/л, г/л и процентное содержание.
3. Насколько уместно использование термина «пиролиз» применительно к растворам? Стр. 82.
4. Чем обусловлен стерический эффект (стр. 64). Там же: почему в ИК-спектре кетона (рис. 3.23) после контакта с водой появляются полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям ОН-групп молекул воды, а после контакта с раствором соляной кислоты эти полосы отсутствуют?

5. В списке литературы: ссылка 107 не указан год, 134 название с маленькой буквы, 175 патент на китайском языке, 186 вместо тома указан номер.

Эти замечания не влияют на общее хорошее впечатление о представленной работе. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертации.

Считаю, что диссертационная работа Соколова Артёма Юрьевича « Экстракция железа (III) алифатическими кетонами и спиртами из хлоридных растворов» удовлетворяет требованиям пп. 9-14 Постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (в текущей редакции), предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, и является квалификационной работой, в которой решена проблема создания экстракционных схем извлечения железа из хлоридных растворов длинноцепочечными алифатическими кетонами и их смесями с алифатическими спиртами, а ее автор, Соколов А.Ю. заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.2-Металлургия чёрных, цветных и редких металлов.

Медков Михаил Азарьевич

доктор химических наук, профессор
специальность 1.4.4-физическая химия

заведующий лабораторией переработки минерального сырья

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

690022, г. Владивосток, проспект 100-летия, 159

Тел. 89510211995

Электронная почта: medkov@ich.dvo.ru

29.11.2023

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Медкова М.А. заверяю

Учёный секретарь ИХ ДВО РАН к.х.н.

Маринин Д.В.



СВЕДЕНИЯ ОБ ОФИЦИАЛЬНОМ ОППОНЕНТЕ

по диссертационной работе Артема Юрьевича Соколова
««Экстракция железа(III) алифатическими кетонами и спиртами из хлоридных растворов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности
2.6.2. Metallurgy of black, colored and rare metals

Фамилия, имя, отчество: Медков Михаил Азарьевич

Ученая степень: доктор химических наук

Ученое звание: профессор

Научная специальность: 1.4.4 Физическая химия (химические науки)

Должность: заведующий лабораторией

Место работы: ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук

Адрес места работы: 690022, г. Владивосток, проспект 100-летия, 159

Телефон: 89510211995

E-mail: medkov@ich.dvo.ru

Перечень основных публикаций в соответствующей научной области в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

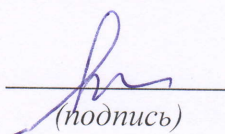
1. Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Медков М.А. Люминесцентные свойства боратов лантана LaBO_3 :Eu и $\text{La}(\text{BO}_2)_3$:Eu, полученных экстракционно-пиролитическим методом. // Ж. неорганич. химии. 2021. Т. 66. № 4. С. 440-449. DOI: 10.31857/S0044457X21040218.
2. Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Медков М.А., Экстракционно-пиролитический метод получения функциональных материалов на основе оксидов металлов: возможности и перспективы. // Вестник ДВО РАН. 2021. № 5. С. 123-133.
3. Grischenko D. N., Papynov E. K., Medkov M. A. Using Extraction–Pyrolysis in Synthesis of Bioactive Glass. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2021. V. 55. N. 5. P. 1002–1009.
4. Khanchuk A.I., Molchanov V.P., Medkov M.A. Development of Physicochemical Foundations of Technology for Integrated Processing of Sikhote-Alin Gold–Ilmenite Placers of Primorskii Krai. // Doklady Chemistry. 2021. V. 498, № 2, P. 119–122.
5. Molchanov V.P., Yudakov A.A., Medkov M.A. Eco-friendly technology of commercial components (titanium, gold) recovering. // Procedia Environmental Science, Engineering and Management. 2021. V. 8. № 2. P. 389–395.
6. Steblevskaya N. I., Medkov M.A., Belobeletskaya M.V. Extraction-Pyrolysis Synthesis and Luminescence Properties of Lanthanum–Cerium Phosphates Activated by Terbium // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2021, Vol. 55, No. 5, pp. 1086-1090.

7. Стеблевская Н. И., Медков М. А., Белобелецкая М. В. Использование экстракционно-пиролитического метода для модифицирования функциональных материалов на основе оксидов металлов // Химическая технология. 2020. № 10. С. 441-445. DOI: 10.31044/1684-5811-2020-21-10-441-44.
8. Steblevskaya N.I., Medkov M.A., Belobeletskaya M.V. The Use of the Extraction–Pyrolytic Method for the Production of Oxide Functional Films and Coatings // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2022. Vol. 56, №5. P. 934–941. DOI: 10.1134/S0040579522050177.
9. Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Медков М.А., Шлык Д.Х. Люминесцентные свойства боратов $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3 : \text{M}$ и $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3 : \text{M}$ ($\text{M} = \text{Tb}, \text{Bi}$), полученных экстракционно-пиролитическим методом // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67. № 8. С. 1134-1145. DOI: [10.31857/S0044457X22080268](https://doi.org/10.31857/S0044457X22080268).
10. Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Медков М.А. Неорганические люминофоры на основе редкоземельных и редких элементов, полученные экстракционно-пиролитическим методом // Химическая технология, 2022. Т. 23. № 9. С.402-416. DOI: [10.31044/1684-5811-2022-23-9-402-416](https://doi.org/10.31044/1684-5811-2022-23-9-402-416).

Д.х.н., профессор

Медков М.А.

(Ф.И.О. оппонента)


(подпись)

30.11.2023

(дата)

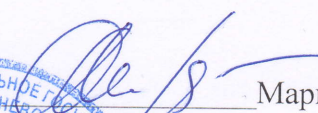
Почтовый адрес, телефон, e-mail: 690022, г.Владивосток, ул. Кирова, д.101, кв.180

Телефон: 89510211995

E-mail: medkov@ich.dvo.ru

Подпись Медкова М.А. заверяю.

Учёный секретарь ИХ ДВО РАН Д.х.н.


Маринин Д.В.

