

Научный руководитель – Касиков Александр Георгиевич, кандидат химических наук, доцент, заслуженный химик РФ, ведущий научный сотрудник с исполнением обязанностей заведующего лабораторией разработки и внедрения процессов химической технологии Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН).

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

1. Оценка выполнения соискателем работы.

Диссертационное исследование Соколова А.Ю. «Экстракция железа(III) алифатическими кетонами и спиртами из хлоридных растворов» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение проблемы научно-прикладного характера: эффективное удаление железа из промежуточных растворов производства цветных металлов и растворов переработки техногенного сырья. В диссертации впервые показана высокая эффективность высокомолекулярных алифатических кетонов для экстракции железа(III) с возможностью получения чистых железистых реэкстрактов. В работе также содержатся сведения об обнаруженном впервые синергетическом эффекте, который проявляется при экстракции железа(III) смесями, состоящими из алифатических кетонов и октанола-1. Результаты работы по получению чистых железистых продуктов из отходов и промежуточных продуктов гидрометаллургического производства способствуют развитию стратегического направления металлургической промышленности в области комплексной переработки техногенных отходов.

Актуальность темы диссертации заключается в том, что очистка промышленных растворов от железа является важной технологической задачей производства цветных металлов в связи с его повсеместным присутствием как в руде, так и во вторичном сырье. Многокомпонентные растворы, как правило, очищают путем гидролитического осаждения железа в виде гидроксида, однако при этом происходит соосаждение цветных металлов. При относительно небольшом содержании Fe(III) в растворе этот метод оказывается оправданным, но при его высокой концентрации потери цветных металлов с железистым кеком резко увеличиваются, а также возникает проблема утилизации самих кеков.

Альтернативным методом очистки растворов является экстракция железа(III), при применении которой вместо отвальных кеков возможно получение кондиционной продукции – раствора хлорного железа, сфера применения которого очень разнообразна. Широкое распространение хлорное железо получило в качестве коагулянта в процессе

очистки промышленных и бытовых сточных вод. Кроме того, оно применяется как катализатор в процессах органического синтеза, при получении термостойких смол и окислении нефтяных битумов, при производстве высокочистого порошка железа, оксида железа, различных ферритов и сверхчистых сплавов для электронной промышленности.

Таким образом, применение экстракции железа(III) позволяет не только получить дополнительную продукцию, но и значительно уменьшить общее количество железистых отвалных продуктов. Помимо этого, значительно сокращаются потери соосаждаемых цветных металлов за счет многократного снижения общего количества железистых кеков, что приводит к росту эффективности производства.

2. Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Исследования выполнены автором в тесном и активном сотрудничестве с коллективом лаборатории разработки и внедрения процессов химической технологии ИХТРЭМС КНЦ РАН и опубликованы в соавторстве с ними. Большинство результатов получены самим автором или при его непосредственном и активном участии. Автор принимал участие в постановке экспериментов, в получении экспериментальных данных, в анализе и обсуждении результатов исследований, в корректировке поставленных задач и путей их решения. Обработка и интерпретация ИК- и хромато-масс-спектров выполнена совместно с сотрудниками лаборатории разработки и внедрения процессов химической технологии и лаборатории химических и оптических методов анализа. Самостоятельно выполнены все представленные математические расчеты, а также их графическая интерпретация.

3. Степень достоверности результатов и проведенных исследований.

Достоверность результатов исследований подтверждается воспроизводимостью полученных данных, получением совпадающих результатов независимыми методами исследования, положительным результатом лабораторных испытаний в непрерывном режиме.

Результаты исследований были представлены на 15-ти научных конференциях. Конференции, наиболее близкие к теме диссертации: «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты 2018, 2019, 2021, 2022, 2023); XV-я Российская конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2018); IV Международный конгресс «Проблемы совершенствования управления природными и социально-экономическими процессами на современном этапе. Экологическая и техносферная безопасность промышленных регионов» (Киргизия, Чолпон-Ата, 2019); XXI Менделеевский съезд по

общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019); VI Международной конференции «Химия и химическая технология» (Армения, Ереван, 2019); VI Международной научной конференции по химии и химической технологии в рамках Кластера конференция (Иваново, 2021); Международной конференции «Современные проблемы комплексной и глубокой переработки минерального сырья природного и техногенного происхождения» (Плаксинские чтения) (Апатиты, 2020, Владивосток, 2022). Результаты исследований являлись составной частью работы, занявшей в 2020 г. 1 место на конкурсе научных трудов Мурманской области, а также 3 место на конкурсе научных работ молодых ученых и специалистов Мурманской области в 2021 г. Кроме того, работа удостоена серебряной медали международного форума инноваторов IN'HUB в 2022 г и дипломом лауреата II степени в конкурсе научных работ молодых ученых ФИЦ КНЦ РАН 2022.

4. Новизна и практическая значимость результатов проведенных исследований.

Научная новизна исследования заключается в получении следующих результатов:

1. Впервые получены данные по экстракции железа(III) алифатическими кетонами с числом атомов углерода 8-11 из солянокислых и хлоридных никелевых растворов.

2. Изучена экстракция железа(III) смесями на основе высокомолекулярных алифатических спиртов и кетонов из хлоридных растворов и установлено наличие синергетического эффекта при экстракции железа(III) смесями кетонов с октанолом-1, возникающего за счет образования менее прочных межмолекулярных водородных связей между кетоном и спиртом, вместо связи спирт-спирт, что приводит к повышению активности спирта.

3. Установлена возможность многократного повышения скорости окисления железа(II) в кислых хлоридных растворах при пропускании воздуха через слой эмульсии, состоящей из хлоридного раствора и экстрагента.

Практическая значимость исследования выражена в:

1. Полученных данных по экстракционному извлечению железа(III) алифатическими кетонами и их смесями с алифатическими спиртами. При экстракции железа(III) смесями кетонов и спиртов обнаружен синергетический эффект, на основании которого выбран состав экстрагента для различных технологических целей.

2. Определении оптимальных условий окисления железа(II) в железо(III) в хлоридном растворе в присутствии органических экстрагентов.

3. Разработке схем экстракционного извлечения железа(III) из солянокислых растворов от переработки бокситов и из концентрированных по железу(III) растворов от выщелачивания металлургического шлака и отходов карбонильного производства Кольской ГМК.

4. Установлении возможности применения экстракционной технологии для получения высокочистых оксидов железа(III) из продуктов дожигания кубовых остатков производства карбонильного никеля.

5. Разработке и испытании в укрупненном лабораторном масштабе технологий извлечения железа(III) из растворов текущего никелевого производства и раствора выщелачивания магнитной фракции медно-никелевого файнштейна «Кольской ГМК».

5. Ценность научных работ соискателя.

Научные работы соискателя, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и в прочих изданиях, отражают основное содержание и результаты диссертационного исследования.

Результаты выполненного автором научного исследования позволяют заключить, что при экстракции Fe(III) из солянокислого раствора высокую эффективность демонстрируют высокомолекулярные алифатические кетоны, которые подходят для промышленного применения по физико-химическим характеристикам. Впервые установлено, что при экстракции Fe(III) смесями проявляется синергетический эффект при концентрации кетона в смеси 20-80 об%. Максимальное проявление эффекта наблюдается при концентрации кетона 50-80 об.%. Синергетический эффект возникает за счет образования менее прочных межмолекулярных водородных связей между кетоном и спиртом, вместо связи спирт-спирт, что приводит к повышению активности спирта. Установлено, что синергетический эффект проявляется не только при экстракции из растворов соляной кислоты, но и из хлоридных растворов цветных металлов. Разработаны и опробованы в укрупненном лабораторном масштабе гидрометаллургические схемы извлечения и концентрирования Fe(III) из промежуточных растворов, макрокомпонентом которых является Fe(III): солянокислый раствор выщелачивания боксита и солянокислые растворы выщелачивания техногенных отходов сложного состава. Предложена принципиальная технологическая схема экстракции железа(III) из раствора выщелачивания боксита, а в ходе экстракционной переработки техногенных отходов получены Fe₂O₃ с чистотой более 99,9%. Проведен ряд испытаний по экстракции железа(III) из хлоридных никелевых растворов ундеканом-2 и смесью C₈+C₁₀ (70%) с ундеканом-2 (30%). Оба экстрагента показали себя эффективными как с точки зрения экстракции железа(III), так и для его реэкстракции с целью получения концентрированного раствора. На основании проведенной работы получен акт «о результатах укрупненных лабораторных испытаний процесса экстракции железа из хлоридных никелевых растворов» от АО «Кольская ГМК», на основании которого разработан технологический регламент на проектирование производства товарного хлорного железа. Полученные данные по экстракционному извлечению железа(III) из

различных хлоридных растворов иллюстрируют возможность применения изучаемых экстрагентов при переработке разнообразного сырья с различным содержанием железа.

6. Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертационная работа соответствует пункту № 1 направлений исследований научной специальности 2.6.2 («Металлургия черных, цветных и редких металлов») – «Рудное, нерудное, техногенное и энергетическое сырье», пункту № 2 направлений исследований «Твердое и жидкое состояние металлических, оксидных, сульфидных, хлоридных и смешанных систем», пункту № 9 направлений исследований «Энергосбережение, утилизация отходов металлургического производства, снижение выбросов, в том числе парниковых газов», пункту № 19 направлений исследований «Гидрометаллургические процессы и агрегаты».

7. Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

Результаты исследований опубликованы в работах [1-22]. В изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также рекомендованных ВАК для публикации основных результатов кандидатских и докторских диссертаций, опубликованы работы [1-7]. В изданиях, индексируемых в РИНЦ опубликованы работы [8-18]. Получено 4 патента на изобретение [19-22].

1. Экстракция железа(III) из хлоридных никелевых растворов алифатическими кетонами / А.Г. Касиков, **А.Ю. Соколов**, Е.А. Щелокова, И.В. Глуховская // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92. – В. 8. – С. 1015-1020.

2. Касиков, А.Г. Экстракционное извлечение железа(III) из растворов хлороводородной кислоты изомерами октанола в инертных разбавителях / А.Г. Касиков, **А.Ю. Соколов** // Современные наукоемкие технологии. – 2019. – № 3. – С. 187-192.

3. Переработка и повторное использование железистых отходов медно-никелевого производства / А.Г. Касиков, Е.А. Щелокова, **А.Ю. Соколов**, Е.А. Майорова // Горный журнал. – 2020. – № 9. – С. 91-95.

4. **Sokolov, A.** Solvent Extraction of Iron(III) from Al Chloride Solution of Bauxite HCl Leaching by Mixture of Aliphatic Alcohol and Ketone / **A. Sokolov**, D. Valeev, A. Kasikov // Metals. – 2021. – V. 11. – Article № 321.

5. Mechanism and kinetics of iron extraction from high silica boehmite–kaolinite bauxite by hydrochloric acid leaching / D. Valeev, D. Pankratov, A. Shoppert, **A. Sokolov**, A. Kasikov, A. Mikhailova, C. Salazar-Concha, I. Rodionov // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2021. – V. 31. – Is. 10. – P. 3128-3149.

6. Kasikov, A. Extraction of Iron(III) from Nickel Chloride Solutions by Mixtures of Aliphatic Alcohols and Ketones / A. Kasikov, **A. Sokolov**, E. Shchelokova // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2022. – V. 40. – Is. 3. – P. 251-268.

7. Utilization of Converter Slag from Nickel Production by Hydrometallurgical Method / A.G. Kasikov, E.A. Shchelokova, O.A. Timoshchik, **A.Yu. Sokolov** // Metals. – 2022. – V. 12 – Article № 1934.

В других изданиях, индексируемых в РИНЦ

8. **Соколов, А.Ю.** Экстракция железа(III) из растворов хлороводородной кислоты 2-октанолом / **А.Ю. Соколов**, А.Г. Касиков // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. – 2018. – Т. 9. – № 6. – С. 60-66.

9. **Соколов, А.Ю.** Экстракция железа(III) из растворов хлороводородной кислоты алифатическими кетонами / **А.Ю. Соколов**, А.Г. Касиков // Сборник материалов всероссийской студенческой научно-технической конференции Мурманского государственного технического университета. – 2018. – С. 140-142.

10. **Соколов, А.Ю.** Экстракция железа (III) октиловым спиртом и его смесью с алифатическим разбавителем из растворов от выщелачивания боксита хлороводородной кислотой / **А.Ю. Соколов**, Д.В. Валеев, А.Г. Касиков // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. – 2019. – Т. 10. – В. 3. – № 1. – С. 333-340.

11. Касиков, А.Г. Экстракционное извлечение железа из растворов медно-никелевого производства / А.Г. Касиков, **А.Ю. Соколов**, Е.Г. Багрова // Тезисы докладов VI Всероссийской конференции с межд. участием «Техническая химия. От теории к практике» Пермь 20-24 мая 2019. – Пермь 2019. – С. 133.

12. К проблеме утилизации продуктов дожигания кубовых остатков производства карбонильного никеля / А.Г. Касиков, Е.А. Щелокова, М.В. Железнова, **А.Ю. Соколов** // Материалы международной конференции Современные проблемы комплексной и глубокой переработки минерального сырья природного и техногенного происхождения (Плаксинские чтения – 2020), Апатиты, 21-26 Сентября 2022. – С. 350-352

13. **Соколов, А.Ю.** Влияние однозарядных высаливателей на экстракционное извлечение железа(III) из хлоридных растворов кислородсодержащими экстрагентами / **А.Ю. Соколов**, А.Г. Касиков // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. – 2021. – Т. 12. – В. 5. – № 2. – С. 243-246.

14. Применение и перспективы расширения использования экстракционных технологий при переработке отходов и промпродуктов цветной металлургии арктической зоны / А.М. Дворникова, Е.А. Щелокова, **А.Ю. Соколов**, А.Г. Касиков // Вестник Кольского научного центра РАН. – 2021. – Т. 13. – № 6. – С. 12-17.

15. Изучение растворимости некоторых кислородсодержащих экстрагентов в растворах хлороводородной кислоты / Т.Д. Кузина, **А.Ю. Соколов**, Г.В. Короткова, А.Г. Касиков // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. – 2022. – Т. 13. – В. 6. – № 3. – С. 131-136.

16. **Соколов, А.Ю.** Влияние элементов-высаливателей подгруппы железа на экстракционное извлечение железа (III) из хлоридных растворов кислородсодержащими экстрагентами / **А.Ю. Соколов**, А.Г. Касиков // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. – 2022. – Т. 13. – В. 6. – № 3. – С. 216-220.

17. **Соколов, А.Ю.** Применение жидкостной экстракции для извлечения железа из растворов гидрометаллургической переработки медно-никелевого сырья / **А.Ю. Соколов**, А.Г. Касиков // Материалы международной конференции Современные проблемы комплексной и глубокой переработки минерального сырья природного и техногенного происхождения (Плаксинские чтения – 2022), Владивосток, 4–7 октября 2022. – С. 319-322.

18. Получение солей цветных металлов и железа из продуктов и отходов медно-никелевого производства / А.Г. Касиков, Л.В. Дьякова, **А.Ю. Соколов**, Н.С. Арешина // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. – 2023. – Т. 14. – № 1. – С. 57–63.

Патенты:

19. Пат. 2683405 РФ, МПК C01G 49/10 C22B 3/26 (2006.01) Способ получения раствора хлорного железа / А.Г. Касиков, **А.Ю. Соколов**, Е.А. Щелокова; Федер. гос. бюджетное учреждение науки Федер. исследоват. центр «Кольский научный центр РАН» (ФИЦ КНЦ РАН). – № 2018125416; заявл. 10.07.2018; опубл. 28.03.2019, Бюл. № 10.

20. Пат. 2711068 РФ, МПК C01G 53/09 C22B 7/00 C22B 1/08 (2006.01) Способ получения хлорида никеля / А.Г. Касиков, Е.С. Кшуманева, **А.Ю. Соколов**; Федер. гос. бюджетное учреждение науки Федер. исследоват. центр «Кольский научный центр РАН» (ФИЦ КНЦ РАН). – № 2019122228; заявл. 11.07.2019; опубл. 15.01.2020, Бюл. № 2.

21. Пат. 2725322 РФ, МПК C22B 3/26 C01G 49/10 C22B 7/00 (2006.01) Способ очистки хлоридного раствора от железа / А.Г. Касиков, **А.Ю. Соколов**, Е.А. Щелокова; Федер. гос. бюджетное учреждение науки Федер. исследоват. центр «Кольский научный центр РАН» (ФИЦ КНЦ РАН). – № 2020107657; заявл. 18.02.2020; опубл. 02.07.2020, Бюл. № 19.

22. Пат. 2796484 РФ, МПК C01G 49/10, C22B 3/26 (2006.01) Способ извлечения хлорида железа(III) из хлоридного раствора / А.Г. Касиков, **А.Ю. Соколов**; Федер. гос. бюджетное учреждение науки Федер. исследоват. центр «Кольский научный центр РАН» (ФИЦ КНЦ РАН). – № 2022123349/05; заявл. 31.08.2022; опубл. 24.05.2023, Бюл. № 15.

Рецензенты Герасимова Лидия Георгиевна, доктор технических наук, главный научный сотрудник ИХТРЭМС КНЦ РАН и Митрофанова Галина Викторовна, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник ГоИ КНЦ РАН представили положительные отзывы.

Диссертация «Экстракция железа(III) алифатическими кетонами и спиртами из хлоридных растворов» Соколова Артема Юрьевича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.2 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов».

Заключение принято на заседании Учёного совета Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук». Присутствовало на заседании 19 человек. Результаты голосования: «за» - 19 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел., протокол № 9 от 22 марта 2023 г.



Тананаев Иван Гундарович, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, директор Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

184209, Россия, Мурманская область, г. Апатиты, Академгородок мкр., д. 26А.

Тел.: (815-55)7-52-95, (815-55)79-5-49. Факс: (815-55)6-16-58.

E-mail: chemi-office@ksc.ru

Подпись Тананаева Ивана Гундаровича, член-корреспондента РАН, директора ИХТРЭМС КНЦ РАН, заверяю

Учёный секретарь ИХТРЭМС КНЦ РАН к.т.н.



Васильева Татьяна Николаевна/