

Отзыв

официального оппонента Бушуева Николая Николаевича на диссертационную работу Сагдиева Вадима Насыровича: «Сорбционное извлечение галлия из щелочных алюминатных растворов», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

1. Актуальность работы

Галлий является достаточно дорогим металлом, В настоящее время стоимость галлия на мировом рынке достигает 300- 500 тысяч долларов США за 1 тонну. В связи с высокой стоимостью и все возрастающей потребностью в этом металле возникает необходимость попутного извлечения галлия при получении алюминия или его соединений. Современная технология получения галлия связана с алюминиевой промышленностью, однако, извлечение галлия из сильнощелочных алюминатных растворов сопряжено со многими трудностями (низкое содержание галлия и наличие примесей ванадия, хрома и железа). Уникальная ценность галлия определяется его исключительными свойствами, которые позволяют применять этот редкий металл и его соединения в высокотехнологичных областях промышленности, полупроводниковой технике и атомной энергетике.

Эффективное отделение галлия от алюминия и других примесей возможно с привлечением ионообменного способа, в котором выбор и практическое обоснование применения сорбента в качестве селективной ионообменной смолы является решающим моментом технологии попутного извлечения галлия. Использование оборотных щелочных растворов алюминиевого производства является наиболее привлекательным при условии сохранения действующей технологической схемы получения алюминия, экологической чистоты и безопасности. Выявление способов извлечения галлия из оборотных щелочных растворов, которые не изменяли

№ 407-40
от 14.11.2019

бы состав технологических продуктов алюминиевого производства, является **актуальной задачей.**

Разработке сорбционного метода извлечения галлия из щелочных алюминатных растворов в присутствии примесных компонентов хрома и ванадия посвящена диссертационная работа Сагдиева В.Н.

Ионный обмен подчиняется общим термодинамическим законам равновесия. В изотермо-изобарических условиях автором получены различия между химическими потенциалами компонентов твердой фазы ионита и раствора. Разработана методика исследования ионного обмена, позволившая установить особенности использования слабоосновных анионитов. На основании полученных термодинамических данных разработан эффективный способ извлечения галлия.

Выполненные исследования направлены на решение актуальной задачи - разработки новых экологически чистых технологий извлечения примесей редких металлов из существующих технологических растворов.

2. Научная новизна и практическая значимость работы

Автором впервые получены новые термодинамические и кинетические данные по сорбции анионных комплексов галлия, алюминия, хрома и ванадия из сильнощелочных растворов на слабоосновных анионитах АН-31 и D-403; определены величины предельной сорбции, полной емкости анионитов, кажущихся констант, дифференциальных энергий Гиббса сорбции и энергии активации ионообменного процесса. Установлены формы сорбированных ионов галлия и алюминия; получены характеристики сорбционной способности анионных комплексов металлов; разработан способ извлечения галлия из оборотных растворов Байеровского производства на основе ионного обмена.

Практическая значимость результатов диссертационной работы заключается в том, что выявлены селективные аниониты в процессе сорбции комплексных ионов галлия из щелочных алюминатных растворов;

разработан способ извлечения галлия в виде анионных гидроксокомплексов из щелочных алюминатных растворов на слабоосновных анионитах D-403 и АН-31; реализовано селективное извлечение галлия из щелочных растворов сложного солевого состава с использованием метода ионообменной хроматографии; установлена возможность отделения галлат-ионов от хромат-, ванадат- и алюминат-ионов на анионите D-403 методом фронтального варианта ионообменной хроматографии; определены основные параметры ионообменной установки на основании полученных значений констант ионообменного равновесия.

3. Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, подтверждаются результатами лабораторных испытаний, сходимостью результатов моделирования с полученными экспериментальными данными, а также применением современных средств измерений и комплекса современных методов химического и физико-химического анализа: рентген флуоресцентного, спектрофотометрического и кислотно-основного титрования. В результате выполненных исследований диссертантом получен патент РФ – способ разделения галлия и алюминия на слабоосновном анионите D-403 из щелочных растворов.

4. Достоверность и обоснованность научных положений и результатов работы не вызывают сомнений и базируются на использовании теоретических положений физической химии и теории металлургических процессов, подтверждаются сходимостью результатов прикладных и теоретических исследований. Результаты диссертационной работы прошли апробацию на международных, всероссийских и региональных конференциях, что нашло отражение в материалах 4-х тезисов докладов, 5-ти научных статей (2 из которых опубликованы в журналах входящих в перечень ВАК РФ, 1 статья в журналах цитирования Scopus и 1 патент РФ).

Диссертационная работа Сагдиева В.Н. состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов и библиографического списка, включающего 133 наименований. Работа изложена на 130 страницах машинописного текста, содержит 25 таблиц и 33 рисунка.

Во введении представлена актуальность диссертационной работы, цели, задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы. Сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава работы посвящена обзору литературы. Представлен анализ литературы о сырьевых источниках галлия, применении галлия и его соединений. Проведена оценка производства галлия и мирового рынка. Рассмотрены различные технологические схемы получения галлия, включая сорбционные способы концентрирования. Проведен анализ термодинамических расчетов и описания сорбционных равновесий.

Вторая глава посвящена описанию объектов и методов исследований. Приведены характеристики анионитов D-403 и АН-31. Представлена разработанная термодинамическая модель описания ионообменных равновесий.

В третьей главе приведены результаты экспериментального определения степени извлечения галлия слабоосновными ионообменными смолами. Проведено термодинамическое описание изотерм сорбции анионных гидроксокомплексов галлия и алюминия на ионообменных смолах АН-31 и D-403, хромат- и ванадат-ионов на анионите D-403, в том числе, при совместном присутствии. Определены значения предельной сорбции анионитов, констант ионообменного равновесия и свободных энергий Гиббса ионного обмена. Приведены экспериментальные результаты, определяющие режим десорбции галлат-ионов из ионнообменной смолы D-403.

В четвертой главе изложены результаты исследования кинетики сорбции галлат-ионов на анионите D-403 при температурах 298, 308, 318 и 328 К. Определена лимитирующая стадия ионнообменного процесса - внешняя диффузия через пленку раствора, прилегающей к твердой

поверхности ионнообменной смолы, что доказывается линейной зависимостью от коэффициента массопереноса k и времени t .

В пятой главе приведены результаты исследования сорбционного отделения галлия от алюминия методом ионообменной хроматографии. На основании полученных характеристик рассчитаны параметры односекционной и многосекционной ионообменных установок непрерывного действия в псевдожиженном слое.

В заключении представлены основные итоги работы. Они в полной мере отражают ее содержание. Приведены выводы о принципиальной возможности использования анионита D-403 в процессах концентрирования и извлечения галлия из щелочных алюминатных растворов на основании полученных экспериментальных данных, подтвержденных рассчитанными термодинамическими характеристиками сорбции анионных комплексов галлия, алюминия, ванадия и хрома. По рассчитанным значениям энергии Гиббса ионообменных равновесий определена сорбируемость различных анионных форм металлов, позволяющий прогнозировать процесс извлечения галлия из щелочных алюминатных растворов на анионитах D-403 и АН-31. В качестве десорбирующего агента рекомендовано использование раствора гидроксида натрия концентрацией 2 моль/л, обеспечивающего степень извлечения галлия 98%.

Основные научные результаты работы отражены в двух положениях, выносимых на защиту.

Первое защищаемое положение

«Концентрирование галлия на анионите и его отделение от основного макрокомпонента – алюминия и сопутствующих примесей хрома и ванадия обусловлено возрастанием числа гидроксо-групп комплексного галлат-иона и значением энергии Гиббса ионного обмена, определяющей ряд сорбируемости ионов в слое Штерна-Гельмгольца:



$$-\Delta_r G_{298}^0, \text{ кДж/моль} \quad 15,2 \pm 0,3 \quad 9,4 \pm 0,5 \quad 5,8 \pm 0,2 \quad 2,91 \pm 0,15$$

Первое защищаемое положение раскрывается в третьей и четвертой главах диссертации. Изучен процесс сорбции галлия из щелочных растворов в присутствии алюминия, хрома и ванадия. Показано, что в процессе сорбции галлия и алюминия из щелочных растворов происходит смена формы ионов во внутреннем электролите твердой фазы ионообменной смолы. Сорбируемыми формами ионов галлия и алюминия на анионите АН-31 являются пентагидроксогаллат и пентагидроксоалюминат-ионы, тогда как на анионите D-403 галлий сорбируется в твердую фазу в форме гексагидроксогаллат-иона, а алюминий в виде тетрагидроксоалюминат-ионов.

На основании соответствия значений сорбции соответствующих ионов, рассчитанных экспериментально из учитывающего особенности ионного обмена линейного уравнения действующих масс, значениям предельной сорбции по сертификату и полной обменной емкости анионитов, определенной в динамических условиях, установлена стехиометрия ионного обмена, характеризующая смену координационных чисел и форм сорбируемых галлат- и алюминат-ионов из щелочных алюминатных растворов, в которых ионы галлия и алюминия первоначально находятся в тетраэдрическом окружении гидроксильных групп.

На основании термодинамических величин ионного обмена, рассчитанных по экспериментальным данным, определены характеристики сорбционной способности анионов металлов из щелочных растворов.

Второе защищаемое положение

«Способ извлечения галлия из алюминатных растворов включает использование слабоосновного анионита D-403 с последующей его регенерацией раствором щелочи концентрацией 2 н. и использованием трехсекционной ионообменной установки с псевдооживленным слоем ионита».

Второе защищаемое положение раскрывается в третьей и пятой главах диссертации. На основании полученных термодинамических данных был проведен расчет ионообменной установки. Согласно полученным данным оптимальной по рабочему расходу сорбента принята ионообменная установка с тремя секциями псевдосжиженного слоя. Десорбция галлия 2 н. раствором гидроксида натрия из анионита D-403 проходит наиболее эффективно. Достигнута степень извлечения 98 %, что равносильно степени извлечения раствором 2 н. серной кислоты, однако для достижения данного показателя потребовался меньший объем элюента.

5. Публикации, язык и стиль диссертации

По материалам диссертации опубликованы 5 статей, из них 2 в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, 1 статья в международной базе цитирования Scopus, тезисы 4 докладов и один патент.

Содержание и тема диссертационной работы соответствуют специальности 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов».

Диссертационная работа производит хорошее впечатление, изложена достаточно грамотным научным языком, основные выводы и результаты носят завершённый характер и вытекают из ее содержания. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

В диссертации отсутствуют заимствованные материалы без ссылки на автора и (или) источник заимствования, а результаты работ имеют ссылки на соавторов.

Апробация результатов работ была представлена достаточным количеством докладов на научных конференциях как международного, так и российского уровней.

6. Замечания и вопросы по диссертации

1. Не понятно, чем объясняется выбор условий соотношения фаз Т: Ж=10 сорбционного концентрирования алюминия и галлия.

2. Отсутствуют пояснения о влиянии трехвалентных или двухвалентных ионов железа, содержащихся в оборотных растворах, на процесс сорбционного извлечения галлия.

3. В формулах (1)-(3), (27), (28) в тексте диссертации не объяснено обозначение R , R_2 и R_3 .

4. На рис.1 автореферата приведены кривые сорбции галлат-иона на ионитах АН-31 и D-403 с указанием C моль/л по ординате и V , мл по абсциссе. Комментарии к этому рисунку не приводятся, что заставляет обращаться к тексту диссертации. Определены величины полной обменной динамической емкости (ПДОЕ) и динамической обменной емкости до проскока (ДОЕ), которые требуют пояснений их расчета и корреляции с величинами указанными на ординате и абсциссе рисунка.

5. На рис.3, 4, 6, 8 и 9 автореферата приводятся линейные формы изотерм обратной сорбции от функции концентрации $f(c)$, смысл которой не раскрыт в автореферате, что затрудняет чтение и заставляет обращаться к тексту диссертации.

6. На рис.11 автореферата и соответствующего рисунка в диссертации приведены кривые совместной сорбции галлат- и алюминат ионов на ионите D-403 с указанием площади второго участка S_{II} и площади третьего участка S_{III} . Возникает вопрос, как рассчитывались эти площади. Почему на третьем участке рисунка насыщение предельной сорбции галлат-ионов наступает при 70 V, мл.

7. В выводах в автореферате на стр.18 и в соответствующем тексте диссертации диссертант справедливо утверждает что «отличие химических свойств алюминия и галлия связаны с различием их электронного строения и ионных радиусов». Однако далее автор пытается сравнивать не ионные радиусы $Al^{3+} = 0,67 \text{ \AA}$ и $Ga^{3+} = 0,76 \text{ \AA}$, $In^{3+} = 0,94 \text{ \AA}$, $Tl^{3+} = 1,03 \text{ \AA}$, размеры которых закономерно увеличиваются, а размеры нейтральных незаряженных атомов (металлическая или ковалентная связь), которые отсутствуют в

рассматриваемых комплексах. Известно, что поляризация складывается из двух моментов: поляризующей способности, зависящей от заряда и величины радиуса катиона и собственной поляризуемости. Поляризуемость гораздо выше у иона галлия за счет высокой деформируемости оголенной 18-ти электронной оболочки, которая отсутствует у иона алюминия. В этой связи требуется более корректное объяснение поляризующей способности и собственной поляризуемости иона галлия, последняя из которых увеличивает его суммарную поляризацию и энергию кристаллического поля гидроксил комплексов иона галлия по сравнению с таким же трехзарядным ионом алюминия.

8. В диссертации приводится описание технологической схемы установки извлечения галлия с указанием мощности и ее себестоимости. Однако не обсуждается сроки окупаемости установки и планируемое внедрение на промышленном предприятии.

9. В тексте диссертации и автореферате иногда встречается неправильное написание CrO_3^{2-} тетраэдрического аниона CrO_4^{2-} , стилистические погрешности или непринятые выражения, например, «амфотеризм» на стр. 14 диссертации.

Указанные замечания не носят критический характер и не снижают общую высокую оценку диссертационной работы. Следует отметить большой объем работы, выполненной диссертантом по разработке многочисленных методик, теоретических расчетов, термодинамики и кинетике ионообменных процессов, создание и испытание лабораторной установки, что представляет практическую и научную ценность представленной диссертации.

7. Заключение

Диссертация Сагдиева Вадима Насыровича «Сорбционное извлечение галлия из щелочных алюминатных растворов» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение

актуальной задачи, связанной с повышением эффективности гидрометаллургического способа извлечения галлия из оборотных растворов сорбционными методами.

Научные результаты, полученные автором, своевременно опубликованы в изданиях, рекомендуемых ВАК Минобрнауки, а также в журналах, входящих в международную базу данных Scopus. Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации.

Диссертационная работа **Сагдиева Вадима Насыровича** соответствует требованиям раздела 2 «Положения о присуждении ученых степеней федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» (утверждено приказом ректора Горного университета от 26.06.2019 №839адм), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов».

Официальный оппонент

доктор технических наук, профессор

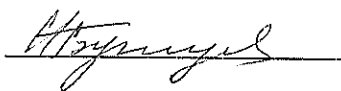
Федеральное государственное бюджетное

образовательное учреждение высшего образования

«Российский химико-технологический университет

имени Д. И. Менделеева», факультет естественных наук,

профессор кафедры общей и неорганической химии



Бушуев Николай Николаевич

125047, Россия,

5.11.19

Москва, Миусская площадь, 9

Тел.: +7 (499) 978-86-60

e-mail: post@ructt.ru

Подпись **Н. К. Калинина** удостоверяю:

Ученый секретарь

Калинина Нина Константиновна

