

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке УрФУ
В.В. Кружаев
30 октября 2019 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации - Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» на диссертационную работу Сагдиева Вадима Насыровича на тему: «Сорбционное извлечение галлия из щелочных алюминатных растворов», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 - Metallurgy черных, цветных и редких металлов.

Представленная на рассмотрение работа состоит из введения, пяти глав с выводами по каждой главе, заключения и списка литературы; содержит 130 страниц машинописного текста, 33 рисунка, 25 таблиц, 76 формул и список литературы из 133 наименований.

Диссертация посвящена вопросам извлечения галлия из щелочных растворов, моделирующих состав оборотных растворов производства глинозема из бокситов по способу Байера.

Анализ содержания подтверждает соответствие темы работы Сагдиева В.Н. п. 4 «Термодинамика и кинетика металлургических процессов», п. 5 «Металлургические системы и коллективное поведение в них различных элементов» и п. 13 «Гидрометаллургические процессы и агрегаты» паспорта специальности 05.16.02 - «Metallurgy черных, цветных и редких металлов».

Актуальность темы диссертационной работы. Диссертационное исследование Сагдиева Вадима Насыровича посвящено актуальной для науки и практики теме повышения эффективности гидрометаллургического способа извлечения галлия из оборотных растворов, полученных в процессе переработки бокситов по методу Байера, на основе сорбции с использованием слабословных ионообменных смол.

Галлий является элементом, имеющим важное народно-хозяйственное значение, повышенный спрос на который приводит к необходимости разработки новых и усовершенствования существующих технологий его извлечения из различных видов сырья. Наиболее перспективным источником получения галлия являются алюминатные растворы, образующиеся в результате обработки алюминиевых руд растворами щелочей. При разложении бокситов методом Байера галлий на 70-80 % переходит в алюминатные растворы в виде галлата натрия. Так, в промышленных алюминатных растворах, используемых в качестве оборотных, содержится, г/л: около 0,2-0,3 галлия, 200-300 оксида натрия и 100-120 алюминия, а в промывных водах - соответственно 0,02-0,04, 30 и 10.

В зависимости от способов получения галлия его извлечение возможно непосредственно из технологических растворов или из галлийсодержащих концентратов.

Собственные месторождения галлия в природе практически полностью отсутствуют, поэтому освоение природных источников потребует намного больше капитальных вложений, чем использование в качестве сырья полупродуктов Байерского производства.

Эффективное извлечение и концентрирование галлия, а также его очистка от сопутствующих компонентов могут быть обеспечены использованием способа ионного обмена, выбор анионита в котором основан на установленных автором термодинамических и кинетических характеристик сорбционного извлечения галлия из щелочных растворов.

Содержание и научная новизна работы. Новизна работы заключается в полученных новых термодинамических данных по сорбции галлия в виде гидроксокомплексов из щелочных растворов, моделирующих состав оборотных растворов глинозёмного производства, с использованием ионообменных смол D-403 и АН-31. Автором определены величины предельной сорбции, полной емкости анионитов, термодинамических констант и дифференциальных энергий Гиббса сорбции галлат-, алюминат-, хромат- и ванадат-ионов с использованием закона действующих; установлены формы ионов галлия и алюминия, сорбирующихся в слое Штерна-Гельмгольца, на слабоосновных ионообменных смолах АН-31 и D-403; установлен ряд сорбционной способности анионных форм галлия, алюминия, хрома и ванадия.

Автором разработана термодинамическая модель расчета ионообменных равновесий, основанная на линеаризации уравнения закона действующих масс, модифицированного для реакции ионного обмена.

Соискателем определена лимитирующая стадия ионообменного процесса: внешняя диффузия через пленку раствора, прилегающей к твердой фазе ионообменной смолы, рассчитана энергия активации ионообменного процесса.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов диссертационной работы подтверждается использованием большого объема информации по исследуемой проблеме, научно-аналитическим обзором работ отечественных и зарубежных специалистов в области гидрометаллургических процессов получения галлия. Основные положения диссертации прошли широкую и качественную апробацию через открытые публикации, выступления на международных и всероссийских научно-практических форумах и конференциях. Всего по теме диссертационной работы автором опубликовано 10 научных трудов, в том числе 2 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования России, 1 в журналах, индексируемых Scopus. Практическая новизна работы подтверждена патентом на изобретение.

Практическая значимость. Выполненные автором исследования имеют практическую ценность, заключающуюся в следующем:

1. Обоснован выбор селективных ионообменных смол в процессе сорбции комплексных ионов редких металлов;
2. Разработан метод извлечения анионных форм галлия в виде гидроксокомплексов из щелочных алюминатных растворов на селективной ионообменной смоле D-403;
3. Методом фронтального варианта ионообменной хроматографии установлена возможность отделения галлат-ионов от хромат-, ванадат- и алюминат-ионов на ионообменной смоле D-403.
4. Разработана принципиальная аппаратурно-технологическая схема, позволяющая адаптировать предложенные технические решения применительно к существующему производственному комплексу получения глинозема.

Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы для применения на отечественных предприятиях объединенной компании «РУСАЛ», перерабатывающих бокситы по способу Байера.

В качестве замечаний и пожеланий следует отметить:

1. С учетом того, что одним из положений, выносимых на защиту, являются формы нахождения галлат- и алюминат-ионов в фазе сорбентов, то было бы целесообразным в аналитическом обзоре литературы уделить особое внимание на ионное состояние, областях существования устойчивых гидроксокомплексов в водно-щелочном растворе, их видоизменению в зависимости от условий комплексообразования, трансформации при экстракционных и сорбционных процессах. По этому вопросу, в помощь автору, послужили бы многочисленные оригинальные статьи, а также монографии, в большей или меньшей степени, освещающие данную проблематику, например:

Резник А.М., Пономарева Е.И., Силаев Ю.Н. и др. Процессы экстракции и сорбции в химической технологии галлия. Алма-Ата. Наука. 1985. С. 184.

Радионов Б.К., Мальцев Г.И. Галлий в водных растворах. (Химия редких и рассеянных элементов). Lambert Academic Publishing. 2014.

2. В области постановки задачи исследования напрашивается более расширенное обсуждение и разбор, обосновывающий целенаправленный выбор типа химически-активных полимеров с заданным характером функциональных фрагментов для селективного извлечения галлия из щелочных сред. А такими, безусловно, являются аниониты, содержащие амино-группы различной основности, дополненные рядом первичных и вторичных спиртовых заместителей, а также гетероциклические лиганды, в частности, 8-гидроксихинолин и его длинноцепочечные производные, включая импрегнированные ими пространственно-сшитые резинаты. В этом плане сорбционно-активны также иониты, содержащие разветвленные фенольные и полифенольные структуры. Такому подходу к критическому анализу и рациональному подбору требуемых сорбентов способствовали бы и известные работы, не заслуженно обойденные диссертантом, среди них:

Смирнов А.Л. Сорбционное извлечение галлия в щелочных средах. Разработка и внедрение технологии его извлечения из растворов цинкового производства. Автореферат на соискание ученой степени к.т.н. (05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных веществ). Свердловск. УПИ им. С.М. Кирова. 1975;

Казанцев Е.И., Смирнов А.Л. и др. Сорбция галлия и алюминия из щелочных растворов // Изв. ВУЗов. Цв. металлургия. 1974. № 4. С.55-59;

Казанцев Е.И., Смирнов А.Л. и др. Сорбционное извлечение галлия из щелочных растворов цинкового производства // Цв. металлургия. 1975. № 3. С. 30-31;

Смирнов А.Л., Голубев Н.А., Радионов Б.К. и др. Способ извлечения галлия из щелочных растворов и пульп. Авт. Свид. СССР № 1116739. С 22 В 58/00. В 01D 15/04. 26.04.83;

Смирнов А.Л., Голубев Н.А., Юрлов С. А., Ильичев С.А. Сорбционные процессы извлечения редких металлов из жидких отходов химических и металлургических производств // Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева.

«Физико-химические методы в процессах рекуперации вторичных материалов». 1986. Вып. 144. С. 53-59;

Холмогоров А.Г., Кононова О.Н., Качин С.В., Пашков Г.Л. и др. Сорбционное извлечение галлия из щелочных растворов // В сб. «Теория и практика сорбционных процессов». 1998. № 23. С. 37-39;

Казанцев Е.И., Смирнов А.Л., Балакин В.М. и др. Механизм сорбции галлия слабоосновными анионитами из растворов гидроксидов натрия / В сб. «Второй Всесоюзный семинар по термодинамике ионного обмена» (Расширенные тезисы докладов). Минск. 1975. С. 101;

Смирнов А.Л., Голубев Н.А., Молочников Л.С. Анализ механизма сорбции амфотерных металлов низкоосновным анионитом с помощью парамагнитного зонда // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 7. С.1290-1293;

Смирнов А.Л., Пахолков В.С. Сорбционное поведение амфотерных металлов на слабоосновных анионитах в щелочных растворах // В сб. «Теория и практика сорбционных процессов». 1997. № 22. С. 129-140.

3. К сожалению к изучению ряда наиболее важных вопросов, а именно: ионного состояния сорбат-форм в растворе и сетчатой фазе, а также характера взаимодействия сорбируемых ионов с функциональными группами ионитов и уровня щелочности в фазе сорбента не привлечены, наиболее информативные инструментальные физико-химические методы исследования: оптическая и рентгеновская спектроскопии (КР- и ИК-спектры с различной длиной волн, рентгенофотоэлектронная и Фурье-спектроскопия), резонансные методы высокого разрешения (ЯМР на ядрах ^1H , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{68}Ga и ЭПР, в том числе с применением спиновых меток), методы термохимии (калориметрия, ДСК, термический анализ ТГА-ДТА), электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ и др. Только с их помощью открывается настоящая возможность объяснить природу сорбционных взаимодействий (координационные и/или водородные типы связей, признаки гетерофазных явлений, выражающихся в глубоком гидролизе и осадкообразовании в сетчатом полимере), оценить роль амино- и спиртовых групп в реакционных системах такого рода и т.д. и т.п., что, в итоге, позволяет прогнозировать и регулировать сорбционно-избирательные и кинетические свойства рекомендованных синтетических ионитов, которые определяют фундаментальные параметры технологии извлечения галлия в щелочных растворах. Ответы именно на эти вопросы являются наиболее актуальными и перспективными для практического совершенствования сорбционной операции при получении галлия из различного вида сырья.

4. Также желательно, исследования по кинетике сорбции галлат-ионов на анионите D-403, дополнить аналогичными результатами по поглощению алюминат-ионов, учитывая анонсированное отличие в сорбируемых формах.

Сделанные замечания и пожелания не меняют общего позитивного суждения от диссертационной работы, а также её положительной оценки.

Заключение. Представленная на отзыв диссертационная работа достаточно полно отражает результаты выполненных исследований, грамотно написана хорошим техническим языком, качественно оформлена и включает достаточный объем иллюстративного материала. В целом, работа оставляет положительное впечатление, построена логически последовательно и корректно.

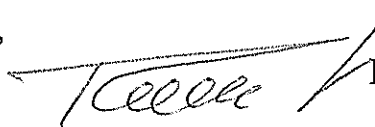
В диссертации подробно раскрыты научные положения, вынесенные на защиту, предложенные решения новы и обоснованы. Структура диссертации обладает внутренним единством. Автореферат диссертации достаточно полно отражает выполненные исследования и полученные результаты.

Диссертация Сагдиева Вадима Насыровича на тему: «Сорбционное извлечение галлия из щелочных алюминатных растворов» в полной мере соответствует критериям, установленным п. 2 «Положения о присуждении ученых степеней» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», утвержденного приказом ректора Горного университета от 26.06.2019 № 839адм, является вполне законченной научно-квалификационной работой, содержащей решение весьма актуальной научно-производственной задачи, направленной на повышение эффективности гидрометаллургического способа извлечения галлия из оборотных растворов, полученных в процессе переработки бокситов по методу Байера, на основе сорбции с использованием анионообменных смол, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 - Metallургия черных, цветных и редких металлов.

Отзыв подготовлен заведующим кафедрой редких металлов и наноматериалов д.х.н. Рычковым Владимиром Николаевичем, обсужден и одобрен на заседании кафедры редких металлов и наноматериалов Физико-технологического института Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Присутствовало на заседании 19 чел., результаты голосования: «за» - 19, «против» - нет, «воздержались» - нет, протокол заседания № 10 от «24» октября 2019 г.

Председатель заседания –
Заведующий кафедрой редких
металлов и наноматериалов Физико-
технологического института, доктор
технических наук,
профессор

 Рычков Владимир Николаевич

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»
Почтовый адрес: 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

ПОДПИСЬ
ЗАВЕРЯЮ.



УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ УРФУ
МОРОЗОВА В.А.

