

Заключение диссертационного совета ГУ 212.224.03,
созданного федеральным государственным бюджетным образовательным
учреждением высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»
Минобрнауки России по диссертации на соискание
ученой степени кандидата наук
аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 28.11.2019 № 11

О присуждении **Сагдиеву Вадиму Насыровичу**, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Сорбционное извлечение галлия из щелочных алюминатных растворов» по специальности 05.16.02 - Metallургия черных, цветных и редких металлов принята к защите 29.08.2019 года, протокол №5, диссертационным советом ГУ 212.224.03 федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» Минобрнауки России, 199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, дом 2; приказ ректора Горного университета от 25.06.2019 №836 адм.

Дата защиты диссертации «Сорбционное извлечение галлия из щелочных алюминатных растворов» по специальности 05.16.02 - Metallургия черных, цветных и редких металлов, на основании протокола №7 от 24.09.2019 перенесена на 28.11.2019 года диссертационным советом ГУ 212.224.03.

Соискатель, Сагдиев Вадим Насырович, 1989 года рождения, в 2015 г. окончил федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»; аспирант очной формы обучения кафедры физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» Минобрнауки России.

Диссертация выполнена на кафедре физической химии в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего

образования «Санкт-Петербургский горный университет» Минобрнауки России.

Диссертационная работа выполнена в рамках проекта № 19-19-00377 от 22.04.2019. «Технологические основы извлечения и селекции стратегически значимых редкоземельных элементов из продуктов апатитового производства», поддержанного РНФ в конкурсе 2019 года «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами».

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор Черемисина Ольга Владимировна, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» Минобрнауки России, заведующий кафедрой физической химии.

Официальные оппоненты:

Бушуев Николай Николаевич, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», профессор кафедры общей и неорганической химии;

Украинцев Илья Валерьевич, кандидат химических наук, АО «Научно-проектное объединение «РИВС», директор департамента гидрометаллургии; дали положительный отзыв.

Ведущая организация - **Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»**, г. Екатеринбург, в своем положительном отзыве, подписанным **Рычковым Владимиром Николаевичем**, доктором технических наук, заведующим кафедрой редких металлов и наноматериалов; утвержденным **Кружаевым Владимиром Венедиктовичем**, кандидатом физико-математических наук, проректором по науке УРФУ; указала, что диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную

работу, содержащую 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.

Соискатель имеет 20 опубликованных работ, в том числе 3 патента. 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 журнале, индексируемом в Scopus. Практическая новизна работы подтверждена патентом на изобретение. Общий объем 4,0 печатных листа, в том числе 1,2 печатных листов соискателя. Научные работы по теме диссертации:

1. Сагдиев В.Н. Сорбционное извлечение галлия и алюминия из щелочных растворов на анионите АН-31 / О.В. Черемисина, М.А. Пономарева, В.Н. Сагдиев // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. - 2017. - №3. - С. 56-64. (ВАК)

Соискателем проведен анализ зарубежных и отечественных литературных источников и термодинамическое описание полученных экспериментальных данных по извлечению галлия и алюминия из щелочных алюминатных растворов с использованием ионного обмена на слабоосновном анионите АН-31.

2. Сагдиев В.Н. Процесс извлечения галлия из технологических растворов с использованием ионообменных смол / О.В. Черемисина, М.А. Пономарева, В.Н. Сагдиев, Е.С. Затула // Металлург. - 2019. - № 2. - С. 74-79. (ВАК)

Соискателем проведен анализ зарубежных и отечественных литературных источников, термодинамическое описание полученных экспериментальных данных по извлечению галлия и алюминия из щелочных алюминатных растворов с использованием ионного обмена на слабоосновном анионите D-403 и расчет сорбционной установки с псевдооживленным слоем сорбента.

3. Sagdiev V.N. Prospects of rare elements sorptive recovery and ion-exchange separation from complex salt solutions / V.N. Sagdiev, O.V. Cheremisina, M.A. Ponomareva // 6th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2016, SGEM2016 Conference Proceedings. - 2016. - Book 1. - Vol. 2. - P. 1175-1182. (Scopus).

Сагдиев В.Н. Перспективы сорбционного извлечения редких элементов и ионообменного разделения из сложных солевых растворов / В.Н. Сагдиев, О.В. Черемисина, М.А. Пономарева // 6-ая международная многопрофильная геоконференция SGEM 2016, материалы конференции SGEM2016. - 2016. - Книга 1. - Т. 2. - С. 1175-1182.

Соискателем проведен анализ зарубежных и отечественных литературных источников, описывающих проблему извлечения редких элементов с использованием ионного обмена из сложносолевых технологических растворов.

4. Кинетические закономерности ионного обмена тертагидроксогаллат-ионов на слабоосновном анионите из щелочных растворов / О.В. Черемисина, М.А. Пономарева, В.Н. Сагдиев, Е.С. Затула // Естественные и технические науки. - 2019. - № 3. - С. 33-41.

Соискателем проведен анализ зарубежных и отечественных литературных источников и кинетическое описание полученных экспериментальных данных по извлечению галлия алюминия из щелочных алюминатных растворов с использованием ионного обмена на слабоосновном анионите D-403.

5. Sagdiev V.N. Current state of the World's production of gallium / V.N. Sagdiev, O.V. Cheremisina, M.A. Ponomareva // Innovations in Geology, Mining, Processing, Economics, Safety and Environmental Management. Scientific Reports on Resource Issues. Medienzentrum der TU Bergakademie Freiberg, Germany. - 2017. - Vol. 1. - P. 294-300.

Сагдиев В.Н. Современное состояние мирового производства галлия / В.Н. Сагдиев, О.В. Черемисина, М.А. Пономарева // Инновации в геологии,

горном деле, переработке, экономике, безопасности и природопользовании. Научные доклады по ресурсным вопросам. Медиа-центр ТУ Фрайбергская горная академия, Германия. - 2017. - Т. 1. - С. 294-300.

Соискателем проведен анализ зарубежных и отечественных литературных источников описывающих экономические аспекты производства и потребления галлия на мировом рынке галлия.

6. Сагдиев В.Н. Сорбция галлия и алюминия на слабоосновном анионите / В.Н. Сагдиев, О.В. Черемисина // Технологии и инновации. НЕДЕЛЯ НАУКИ VI научно-техническая конференция студентов, аспирантов, молодых ученых, приуроченная к 100-летию проф. кафедры органической химии СПбГТИ(ТУ) О.Ф. Гинзбурга. Санкт-Петербург. - 2016. - С. 23.

Соискателем проведен анализ зарубежных и отечественных литературных источников и термодинамическое описание полученных экспериментальных данных по извлечению галлия и алюминия из щелочных алюминатных растворов с использованием ионного обмена на слабоосновном анионите D-403.

7. Сагдиев В.Н. Сорбция галлия и алюминия на слабоосновном анионите / В.Н. Сагдиев, О.В. Черемисина // Проблемы недропользования: Сборник трудов Международного форума-конкурса молодых ученых. Ч. II. СПб.: СПГУ. - 2016. - С. 236.

Соискателем проведен анализ зарубежных и отечественных литературных источников и термодинамическое описание полученных экспериментальных данных по извлечению галлия и алюминия из щелочных алюминатных растворов с использованием ионного обмена на слабоосновном анионите D-403.

8. Сагдиев В.Н. Сорбционное извлечение галлия на слабоосновном ионите / В.Н. Сагдиев, О.В. Черемисина, М.А. Пономарева // Наука и инновации в технических университетах. Сборник тезисов двенадцатого форума студентов аспирантов и молодых ученых, СПб. - 2018. - С. 58-60.

Соискателем проведен анализ зарубежных и отечественных литературных источников и термодинамическое описание полученных экспериментальных данных по извлечению галлия и алюминия из щелочных алюминатных растворов с использованием ионного обмена на слабоосновном анионите D-403.

9. Сорбция ванадатов и хроматов из щелочных растворов на слабоосновном ионите / В.Н. Сагдиев, Е.С. Костромитина, О.В. Черемисина, М.А. Пономарева // Наука и инновации в технических университетах. Сборник тезисов двенадцатого форума студентов аспирантов и молодых ученых, СПб. - 2018. - С. 117-118.

Соискателем проведен анализ зарубежных и отечественных литературных источников и термодинамическое описание полученных экспериментальных данных по извлечению галлия, хрома, ванадия и алюминия из щелочных алюминатных растворов с использованием ионного обмена на слабоосновном анионите D-403.

10. Пат. 2667592 РФ, МПК С22В 58/00 (2006.01), С22В 3/24 (2006.01). Способ разделения галлия и алюминия на слабоосновном анионите D-403 из щелочных растворов [текст] / Черемисина О.В., Литвинова Т.Е., Сагдиев В.Н.; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский горный университет. - № 2018106769; заявл. 22.02.2018, опубл. 21.09.2018, Бюл. № 27. - 9 с. : ил.

Соискателем проведен анализ зарубежных и отечественных патентов по способам разделения галлия и алюминия, разработан способ разделения галлия и алюминия из щелочных алюминатных растворов с использованием ионного обмена на слабоосновном анионите D-403.

В диссертации Сагдиева В.Н. отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных работах соискателя, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Основные положения и результаты исследований освещались на международных и всероссийских научных и научно-практических конференциях и симпозиумах, в том числе: на 6-ой научно-технической конференции молодых

ученых «Неделя науки – 2016. Технологии и инновации» (Санкт-Петербург, СПбГТИ(ТУ) 2016); на международном форуме-конкурсе молодых ученых «Проблемы недропользования» (Санкт-Петербург, 2016); на 57-ой международной конференции горного дела (Польша, г. Краков, Горно-металлургическая академия им. Станислава Сташица, 2016); на международном форуме металлургов и горняков во Фрайбергской горной академии (Германия, г. Фрайберг, 2017); на 12 всероссийском форуме студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и инновации в технических университетах» (Санкт-Петербург, 2018); на XXVI международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2019).

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от заведующего кафедрой металлургии ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», профессора, д.т.н. **Н.В. Немчиновой**; тест инженера АО «Оутотек Санкт-Петербург», к.т.н. **А.В. Саитова**; старшего научного сотрудника отдела технологических исследований АО НПК «Механобр-техника», к.т.н. **М.В. Черкасовой**; профессора кафедры металлургии цветных металлов ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», профессора, д.т.н. **И.В. Логиновой**; доцента кафедры металлургии цветных металлов ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», к.т.н. **А.А. Шопперта**; главного научного сотрудника лаборатории химии гетерогенных процессов, заслуженного деятеля науки и техники РФ профессора, д.х.н. **С.П. Яценко**; ведущего инженера технологического отдела АО «Полиметалл Инжиниринг», к.т.н. **А.Ю. Спыну**; профессора кафедры химии и промышленной биотехнологии ФГБОУ ВПО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)», профессора, д.т.н. **Л.А. Воропановой**.

В отзывах дана положительная оценка проведенных исследований, отмечена актуальность выбранной темы, высокая степень проработки вопроса и

профессиональный подход к решению поставленных задач, однако в некоторых из них имеются замечания:

Не совсем понятно, какими факторами объясняется более высокая селективность ионообменной смолы D-403 по отношению к галлат-ионам? Автору следовало бы представить объяснение данному экспериментальному результату (д.т.н. **Н.В. Немчинова**).

В тексте автореферата отсутствует количественный состав оборотных щелочных растворов, что затрудняет представление корреляционных зависимостей между технологическими компонентами (д.т.н. **Н.В. Немчинова**).

На рисунке 2 изотерма сорбции алюминат-ионов не проходит через точку (0; 0) (к.т.н. **А.В. Саитов**).

В описании уравнений (1-3) отсутствуют пояснения, что автор имеет в виду, вводя обозначения R , R_2 , R_3 (к.т.н. **А.В. Саитов**).

К сожалению, в представленной диссертационной работе все исследования проводились на синтетических растворах, которые не соответствуют по своим параметрам производственным. Не понятно поведение смолы в концентрированных производственных растворах технологической схемы способа Байера. Кроме того, хорошо было бы провести ионный обмен также в синтетическом растворе, но совместно с примесями ванадия и хрома. Это дало бы более интересную информацию по кинетике сорбции (д.т.н. **И.В. Логинова, к.т.н. А.А. Шопперт**).

При предложении новой технологии ионного обмена, которую диссертант предлагает для внедрения на глиноземных заводах, не было проведено ни одного опыта на промышленных растворах, которые загрязнены примесями органики, железа, кремния. Нахождение данных примесей в промышленных растворах может отрицательно повлиять на сорбцию извлечения галлат-иона (д.т.н. **И.В. Логинова, к.т.н. А.А. Шопперт**).

Хотелось бы уточнить предлагаемые температурные режимы данной технологии сорбции для внедрения ее на глиноземных заводах (д.т.н. **И.В. Логинова**, к.т.н. **А.А. Шопперт**).

На графике сорбции галлат-ионов на ионитах D-403 и АН-31 наблюдаются «ступеньки», что свидетельствует о неидеальном проведении эксперимента (к.т.н. **М.В. Черкасова**).

Нет четкого обоснования выбора автором представленной модели термодинамического описания (к.т.н. **М.В. Черкасова**).

Для осуществления «внедрения» сорбционного извлечения галлия на существующем глинозёмном производстве требуются технико-экономические показатели предлагаемой технологии, в том числе и в сравнении с используемыми в действующих производствах получения первичного галлия из растворов глинозёмного производства. К сожалению, в работе ТЭРа нет, что затруднит поиска инвестора (д.х.н. **С.П. Яценко**).

Следует обосновать использование среднеионных коэффициентов активности соединения NaClO_4 для $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$ (к.т.н. **А.Ю. Спыну**).

Как объяснить процесс десорбции галлия раствором гидроксида натрия, если сорбция галлат-ионов протекает из щелочных растворов (к.т.н. **А.Ю. Спыну**).

Значения энергий Гиббса ионного обмена для анионов повторены трижды (стр. 9, 13 и 18), причём для стандартных условий и температуры 298 К в обозначении ΔG_T^0 запятая не ставится (д.т.н. **Л.А. Воропанова**).

Желательно было бы привести данные о значениях энергий Гиббса ионного обмена для всех тетра - пента - и гекса - гидроксо - анионов галлия и алюминия, тогда, вероятно, можно было бы объяснить, что:

- относительно близкие значения изотерм сорбции галлат и алюминат - ионов на анионите АН-31 (рис. 2) тем, что сорбируются одинаковые по составу пентагидроксо-ионы галлия и алюминия, что могло бы свидетельствовать и о меньшем различии значения энергии Гиббса ионного обмена для ионов галлия и алюминия одинакового состава.

- различная сорбируемость галлия и алюминия на анионите D-403 тем, что сорбируются разные по составу их гидроксо-ионы, поэтому и различие в значениях энергии Гиббса ионного обмена должно быть больше.

- сорбируемость гидроксо-ионов галлия и алюминия, возможно, зависит и от их координационного числа (д.т.н. Л.А. Воропанова).

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов в соответствующей отрасли науки и наличием у них публикаций в сфере исследования, а также широкой известностью ведущей организации своими достижениями по соответствующей теме исследования отрасли наук и способностью определить научную и практическую значимость диссертационной работы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

доказана принципиальная возможность селективного сорбционного извлечения галлия слабоосновным анионитом D-403;

подтверждена эквивалентность обмена гидроксо-ионов из фазы смолы на галлат-ионы из раствора;

рассчитаны константы и значения энергии Гиббса ионного обмена на слабоосновных анионитах, характеризующие характер связи сорбированных галлат-ионов с твердой фазой ионообменных смол;

разработана методика термодинамического описания ионообменных процессов, основанная на использовании закона действующих масс, адаптированного к равновесным химическим процессам ионного обмена;

установлено, что сорбируемый ион галлия в слое Штерна-Гельмгольца ионообменной смолы D-403 изменяет свое координационное число и заряд и сорбируется в виде гексагидрохсокомплекса; алюминат-ион в слое Штерна-Гельмгольца ионообменной смолы D-403 не изменяет своего координационного числа и заряда; во внутреннем электролите анионообменной смолы АН-31 алюминат- и галлат-ионы претерпевают изменения и соответствуют формам пентагидрохсогаллат- и пентагидрохсоалюминат-ионов;

определен ряд сорбционной способности анионов металлов на ионообменной смоле D-403 из щелочных растворов:

Анион	$[Ga(OH)_6]^{3-}$	CrO_4^{2-}	VO_4^{3-}	$[Al(OH)_4]^-$
$-\Delta_r G_{298}^0$, кДж/моль	$15,2 \pm 0,3$	$9,4 \pm 0,5$	$5,8 \pm 0,2$	$2,91 \pm 0,15$

выявлена лимитирующая стадия ионообменного процесса, являющаяся внешней диффузией через пленку раствора, прилегающей к твердой фазе ионообменной смолы;

апробирован в качестве элюента раствор гидроксида натрия концентрацией 2 моль/л, обеспечивающий степень извлечения галлия 98 %;

разработана принципиальная аппаратурно-технологическая схема, позволяющая адаптировать предложенные технические решения применительно к существующему производственному комплексу получения глинозема.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

обоснован выбор селективных анионитов в процессе сорбции комплексных ионов редких металлов;

разработан метод извлечения галлия в виде анионных гидроксокомплексов из щелочных алюминатных растворов на анионите D-403;

установлена возможность отделения галлат-ионов от хромат-, ванадат- и алюминат-ионов на анионите D-403 методом фронтального варианта ионообменной хроматографии;

изучен механизм и определена лимитирующая стадия процесса сорбции галлат-ионов на ионообменной смоле D-403;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс методов исследований, включающий аналитические и экспериментальные работы в лабораторных условиях, проведение физико-химических исследований;

изложены аргументы, подтверждающие высокую степень извлечения галлия из щелочных растворов, полученных в процессе переработки бокситов по методу Байера, при соблюдении выбранных технологических параметров;

раскрыты закономерности протекания процесса сорбции галлат- и алюминат-ионов на ионообменных смолах АН-31 и D-403 из модельных щелочных растворов;

выявлены физико-химические особенности протекания процесса сорбции галлат-, алюминат-, хромат- и ванадат-ионов на ионообменной смоле D-403 из щелочных растворов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработан способ разделения галлия и алюминия на слабоосновном анионите D-403 из щелочных растворов (патент на изобретение 2667592 от 21.09.2018);

определены перспективы и область практического использования разработанного способа;

создана система практических рекомендаций по внедрению предлагаемого способа в процесс переработки бокситов по способу Байера с модернизацией технологической схемы;

представлены рекомендации к использованию полученных теоретических и экспериментальных данных для процесса сорбции галлат-ионов на слабоосновной ионообменной смоле D-403 из сложносолевых технологических растворов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ результаты получены с использованием апробированных известных методик измерения на поверенном оборудовании на базе лаборатории кафедры физической химии;

теория построена на проверяемых данных и фактах, согласующихся с опубликованными в открытом доступе экспериментальными данными других исследователей и ученых по теме диссертации;

идея базируется на результатах анализа способов извлечения галлат-ионов из щелочных алюминатных растворов;

установлена сходимость лабораторных испытаний с результатами теоретических исследований;

использованы современные методы сбора и обработки исходной информации.

Личный вклад соискателя состоит в обосновании направления исследований; постановке целей и задач исследования; в проведении патентного поиска и анализа научно-технической литературы; выполнении лабораторных исследований; обработке и анализе результатов исследований, разработке технических решений для процесса сорбции галлат-ионов из сложносолевых технологических растворов, формулировании защищаемых положений и выводов работы.

На заседании 28.11.2019 года диссертационный совет принял решение присудить Сагдиеву В.Н. ученую степень кандидата технических наук за 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.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 7 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании из 20 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 18, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Председатель

диссертационного совета



Ученый секретарь

диссертационного совета

28.11.2019 г.

Сизяков Виктор Михайлович

Бодуэн Анна Ярославовна