

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
**Пермский федеральный
исследовательский центр
Уральского отделения
Российской академии наук
(ПФИЦ УрО РАН)**

ул. Ленина, 13а, г. Пермь, 614990
тел. (342) 212-60-08, факс (342) 212-93-77
E-mail: psc@permisc.ru, http: //www.permisc.ru
ОКПО 48420579, ОГРН 1025900517378
ИНН 5902292103, КПП 590201001

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ПФИЦ УрО РАН
чл.-корр. РАН

О.А. Плехов

«23» ноября 2023 г.



23.11.2023 № 337/2171-490

на № _____ от _____

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Соколова Артема 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 А.Ю. посвящена исследованию закономерностей экстракции железа(III) из хлоридных растворов алифатическими кетонами и их смесями с алифатическими спиртами, и разработке экстракционных схем извлечения и концентрирования железа(III) из растворов производства цветных металлов, переработки техногенного сырья с возможностью получения чистых железосодержащих соединений.

Актуальность темы. Железосодержащие растворы образуются в цветной металлургии при хлоридном выщелачивании различных руд, промежуточных продуктов и отходов производства цветных металлов. Поскольку железо является загрязняющим компонентом при получении цветных металлов, его удаление из растворов – обязательная и важная технологическая операция. Как правило, извлечение железа проводят путем его гидролитического осаждения в виде гидроксида, однако при этом может происходить соосаждение цветных металлов и их потеря с железистым кеком. Также возникает необходимость утилизации самого кека. Альтернативой осаждению могут быть сорбционные и экстракционные методы. Однако сорбционные методы не нашли широкого применения в промышленности, т.к. эффективны в случае малой концентрации железа(III) в растворе. Перспективным методом извлечения железа(III) из хлоридных растворов является экстракция с получением вместо отвальных кеков товарного продукта – раствора хлорного железа, сфера применения которого весьма обширна.

Кроме того, с помощью экстракции возможна переработка уже имеющихся железистых отходов. К настоящему времени изучена экстракция железа(III) с реагентами различных классов. Однако практическое применение нашел только трибутилфосфат (ТБФ), также не лишенный ряда недостатков. В этой связи, диссертация Соколова А.Ю., посвященная поиску новых экстракционных реагентов для эффективного выделения железа(III) из хлоридных растворов и создания на их основе новых технологических схем очистки различных железосодержащих промышленных растворов, является, несомненно, актуальной.

Структура и содержание работы. Представленная работа изложена на 154 страницах; состоит из Введения, 5-и глав, Заключения, Списка цитируемой литературы, содержащего 199 источников, 5-ти Приложений.

Во **Введении** обоснована актуальность, сформулирована цель, определена научная новизна и практическая значимость выполняемого исследования, основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** (Литературный обзор) приведены сведения о методах извлечения железа(III) из растворов, среди которых наиболее подробно рассмотрен экстракционный. Обобщены данные об экстрагентах разных классов с указанием их недостатков и достоинств, приведены известные технологические схемы по экстракционному извлечению железа(III). В выводах к Литературному обзору обоснован выбор направления исследований: показана перспектива использования экстракционного метода и актуальность поиска новых экстракционных реагентов.

Во **второй главе** описаны характеристики реактивов и реагентов, методики выполнения экспериментов и методы исследований, использованных в работе.

В **третьей главе** изложены результаты исследования экстракционного извлечения железа(III) из растворов хлороводородной кислоты алифатическими кетонами с длиной углеводородной цепи C_7-C_{11} , алифатическими спиртами и их смесями. Показано, что использование кетонов позволяет, как эффективно извлекать железо(III), так и получать концентрированные железосодержащие реэкстракты. Определено, что для полного перехода железа(III) в органическую фазу необходимо 2 ступени экстракции при концентрации железа(III) 10 г/л и $O:B = 1:2,5$ и 3 ступени при 40 г/л и $O:B = 1:1$. Для количественной реэкстракции необходимо 4 ступени при $O:B = 2:1$ и концентрации $Fe(III)$ в органической фазе 40 г/л. Установлен синергетический эффект при экстракции железа(III) ундеканом-2 и смесью октанола-1 и деканоло-1 при концентрации кетонов 20–80 об.%; максимальный эффект – при 50–80 об.%. На основании данных ИК-спектроскопии сделано предположение о причине синергетического эффекта. Изучено влияние ионов сопутствующих элементов (высаливателей) на экстракцию $Fe(III)$ в зависимости от их концентрации. Показано, что при экстракции

железа(III) из хлоридных солевых растворов октанолом-1, октанолом-2 и их смесью в соотношении 1:1 большей выщелачивающей способностью обладает катион, имеющий меньший ионный радиус.

Четвертая глава посвящена исследованию экстракционного извлечения железа(III) из солянокислых растворов выщелачивания минерального и техногенного сырья, макрокомпонентом которых является железо(III). При проведении испытаний на противоточном каскаде экстракторов смесительно-отстойного типа из раствора выщелачивания боксита ундеканолом-2 (30 об.%) и смесью октанола-1 и деканола-1 (70 об.%) степень извлечения железа составила 91,7 %; получен раствор Fe(III) с концентрацией 90,5 г/, который в процессе пирогидролиза может быть переработан в оксид железа(III). Предложена принципиальная технологическая схема экстракции железа(III) из раствора выщелачивания боксита. На примере растворов выщелачивания металлургического шлака и продуктов дожигания кубовых остатков карбонильного никеля показано, что в ходе их экстракционной переработки возможно получение оксида железа(III) с чистотой более 99,9%.

В **пятой главе** представлены результаты исследования закономерностей экстракции железа(III) из хлоридных никелевых растворов, полученных при переработке медно-никелевого сырья АО «Кольская ГМК». При проведении укрупненных лабораторных испытаний на каскаде экстракторов смесительно-отстойного типа степень извлечения железа составила 97% в случае экстракции с ундеканолом-2 и 94% для смеси ундеканона-2 (30%) с кетонами C₈+C₁₀ (70%). При этом отмечена высокая селективность обоих экстрагентов: суммарная концентрация примесей в полученных реэкстрактах не превышала 25 мг/л при концентрации железа более 69 г/л. На основе полученных результатов разработана технология экстракции железа(III) из раствора выщелачивания магнитной фракции фаянштейна. Ориентировочная экономическая оценка показала высокую эффективность по сравнению с применяемым методом гидролитической железоочистки: предотвращение потерь цветных металлов, получение 51 тыс. т/г товарного 40%-ного раствора хлорного железа вместо 30 тыс. т/г отвального железистого кека.

Работа завершается **Заключением**, которое обобщает полученные результаты, а также содержит рекомендации для их практического использования.

Научные результаты и их новизна. Автором впервые установлены закономерности извлечения железа(III) из хлороводородных и хлоридных растворов алифатическими кетонами с числом атомов углерода 8-11 и их смесями с высшими алифатическими спиртами: зависимость извлечения от кислотности среды; изотермы экстракции и реэкстракции; значения термодинамических параметров процессов экстракции и реэкстракции железа(III); влияние инертного разбавителя. Автором показано, что высокими экстракционными свойствами обладают не только высшие кетоны, но и их смеси со спиртами. При этом впервые обнаружен

синергетический эффект, который автор связывает с образованием более активных молекул спирта вследствие образования им более слабых Н-связей с кетоном; определены сольватные числа и предложены уравнения экстракции железа(III), изучено влияние высаливателей. Автором 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 работы. Проведено исследование экстракции железа(III) из солянокислых растворов выщелачивания минерального и техногенного сырья, в частности, из солянокислых растворов выщелачивания боксита и металлургического шлака. На основании полученных результатов разработана принципиальная схема его экстракции из растворов выщелачивания боксита. При экстракции железа(III) из растворов выщелачивания металлургического шлака отработана технология совместного окисления железа(II) до железа(III) и его экстракции в непрерывно перемешивающейся смеси раствора хлорида железа(II) и экстрагента. Получены данные для разработки технологической схемы его извлечения.

Показано, что экстракция может быть применена для извлечения железа(III) из солянокислых растворов выщелачивания остатка дожигания производства карбонила никеля с получением товарных продуктов – оксида железа(III) и феррита никеля.

Разработана принципиальная технологическая схема экстракции железа(III) из гидрохлоридных растворов выщелачивания никелевого порошка трубчатых печей.

Предложена технология экстракции железа(III) из раствора гидрохлорирования магнитной фракции медно-никелевого фанштейна. Приведены исходные данные и проведена оценка её эффективности. Ориентировочная экономическая оценка показала, что по сравнению с применяемым методом гидролитической железоочистки экстракционная технология даёт большой экономический эффект.

Степень достоверности и апробация материалов диссертационной работы. Достоверность результатов и обоснованность выводов обеспечены значительным объемом экспериментальных данных, полученных с применением современных физико-химических методов анализа и аналитического оборудования, согласованностью данных эксперимента и научных выводов, воспроизводимостью результатов анализов, проведенных различными методами, подтверждением результатов лабораторных испытаний с данными, полученными в непрерывном режиме на каскаде экстракторов. Материалы диссертации представлены на 15 конференциях различного уровня, опубликованы в 14 научных статьях, 7 из которых в изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также рекомендуемых ВАК. Получено 4 патента на изобретение.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. В работе используется термин «высокомолекулярные» применительно к исследуемым кетонам и спиртам. Данный термин употребляется, когда речь идет о полимерах. Об индивидуальных соединениях принято говорить «высшие».
2. В случае использования смеси октанон-2 и октанол-1 наблюдается синергетический эффект, который отсутствует для смеси октанон-2 и деканол-1 (рис. 3.16). Как можно объяснить данное явление?
3. В работе изучено действие высаливателей в растворах, не содержащих хлороводородную кислоту. В то время как экстракционные эксперименты проводились в ее присутствии. Изучалось ли действие высаливателей в растворах, содержащих эту кислоту?
4. Вряд ли корректно рассматривать HCl как высаливатель. Высаливатели не вступают в химические соединения с компонентами смеси, а хлороводородная кислота является реагентом, взаимодействующим с хлорным железом и образующим экстрагируемое комплексное соединение.
5. В тексте ошибочно описаны данные табл. 5.1. В таблице кетоны слабо извлекают Ni и Co, а медь экстрагируют примерно одинаково. В описании говорится, что экстрагенты практически не извлекают Cu и Co, а значение экстракции для никеля примерно одинаковое.
6. В диссертации приведена сравнительная экономическая оценка технологии экстракции железа(III) из раствора выщелачивания магнитной фракции фаянштейна и применяемого метода гидролитической железоочистки. Проводился ли расчет экономической эффективности предлагаемой технологии?
7. В диссертации и автореферате следует приводить одинаковые названия структурных элементов. В диссертации общие выводы – Заключение, в автореферате – Выводы.

Заключение

Диссертационная работа Соколова Артема Юрьевича представляет собой завершенное научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне, имеющее актуальность, научную новизну, научно-практическую значимость: результаты, полученные в работе, вносят вклад в теорию и практику комплексной переработки отходов металлургии. Диссертация логично построена и изложена современным научным языком. Возникшие вопросы и замечания не снижают общей положительной оценки работы. Автореферат полностью отражает содержание диссертации и сделанные в ней выводы.

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».

Диссертационная работа «Экстракция железа(III) алифатическими кетонами и спиртами из хлоридных растворов» соответствует требованиям пунктов 9-14 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» (ред. от 26 октября 2023г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор **Соколов Артем Юрьевич**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов.

Отзыв рассмотрен и одобрен на семинаре Лаборатории органических комплексообразующих реагентов «ИТХ УрО РАН» – филиала ПФИЦ УрО РАН

Отзыв составили:

Зав. Лабораторией органических комплексообразующих
реагентов «ИТХ УрО РАН», к.х.н., доцент
8(342) 237-82-85
larchek.07@mail.ru

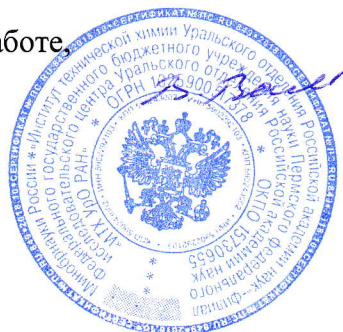
Л.Г. Чеканова

Старший научный сотрудник «ИТХ УрО РАН»,
д.х.н.

В.Ю. Гусев

Подписи Чекановой Л.Г. и Гусева В.Ю. заверяю.

Зам директора «ИТХ УрО РАН» по научной работе,
д.т.н., профессор



В.А. Вальцифер

СВЕДЕНИЯ О ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

по диссертационной работе Соколова Артема 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»

Полное наименование организации, сокращенное наименование организации	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук (ПФИЦ УрО РАН)
Место нахождения (страна, город)	Российская Федерация, г. Пермь
Почтовый адрес (индекс, город, улица, дом), телефон; адрес электронной почты, адрес официального сайта в сети "Интернет"	614990 г. Пермь, ул. Ленина, 13а тел. (342) 212-60-08, факс (342) 212-93-77 E-mail: psc@permisc.ru, http://www.permisc.ru
Название структурного подразделения, составляющего отзыв	Лаборатория органических комплексообразующих реагентов «ИТХ УрО РАН» – филиала ПФИЦ УрО РАН
ФИО, ученые степени, звания, должности лиц, утверждающего и подписывающих отзыв	Плехов Олег Анатольевич, член-корреспондент РАН, д.ф.-м.н., директор ПФИЦ УрО РАН Чеканова Лариса Геннадьевна, к.х.н., доцент, зав. Лабораторией органических комплексообразующих реагентов Гусев Вадим Юрьевич, д.х.н., старший научный сотрудник Лаборатории органических комплексообразующих реагентов

Список основных публикаций сотрудников ведущей организации по теме диссертации соискателя за последние 5 лет

1. Nikitina, V.A., Radushev, A.V. & Chekanova, L.G. Extraction of Rare Earth Metals from Sulfuric Acid Media by Hydrazides of α - Branched Tertiary Carboxylic Acids // The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. 2023. V. 75. № 5. P. 1559–1568. <https://doi.org/10.1007/s11837-022-05630-4>
2. Shilykovskaya D.O., Denisova S.A. & Yelokhov A.M. A Study of the Solubility and Extraction Capacity of Systems Based on Mixtures of Neonols AF 9-6 and AF 9-12 // Polymer Science, Series D. 2023. V. 16. № 3. P. 567–571. <https://doi.org/10.1134/s1995421223030358>

3. Zabolotnykh S.A., Denisova S.A., Nagovitsyn R.R., Vaulina V.N. Alkylbenzenesulfonic acid as a reagent for flotation extraction of lanthanum (III), samarium (III) and terbium (III) ions // ChemChemTech. 2023. V. 66. № 3. P. 45–51. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236603.6651>
4. Batueva T., Scherban M., Kondrashova N., Chekanova L. Sorption of rhenium(VII) and molybdenum(VI) by modified mesoporous MCM-41 silicas”authored // Separation Science and Technology. 2022. V. 57. № 4. P. 532-541. <https://doi.org/10.1080/01496395.2021.1921801>
5. Радусhev А.В., Никитина В.А., Батуева Т.Д. Гидразиды α -разветвленных третичных карбоновых кислот как экстрагенты ионов редкоземельных металлов из сульфатных сред // Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. № 5. С. 590–595. <https://doi.org/10.31857/S0044461821050066>
6. Леснов А.Е., Пустовик Л.В., Сарана И.А. Экстракция ионов металлов 4-бензоил- и 4-(3-нитробензоил)-1-гексил-3-метил-2-пиразолин-5-онами // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2020. Т. 63. № 9. С. 63–69. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206309.6216>
7. Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А., Гилева К.О. Экстракция ионов Pd(II), Ni(II), Co(II), Cu(II), Fe(III) и Zn(II) 1,2,3-бензотриазолом в системах на основе анионных ПАВ // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2019. Т. 62. Вып. 7. С. 38–44. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196207.5840>
8. Заболотных С.А., Гилева К.О., Леснов А.Е., Денисова С.А. Сравнение экстракционных возможностей систем на основе сульфанола, додецилсульфата натрия или алкилбензолсульфокислоты // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. № 4. С. 516–522. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2021-1-17-29>
9. Гусев В.Ю., Байгачёва Е.В., Гоголишвили В.О. Азопроизводные пирокатехина, резорцина и салициловой кислоты как собиратели для флотации сульфидных руд // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. № 12. С. 1598–1609. <https://doi.org/10.1134/S0044461819120119>
10. Леснов А.Е. Экстракция перхлоратов цинка и свинца диантипирилметанами и арилди-(1-гексил-5-гидрокси-3-метил-4-пиразолил)метанами // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2019. Т. 62. № 3. С. 15–21. <https://doi.org/10.6060/ivkkt201962fp.5775>

Основание: Приказ Минобрнауки РФ № 326 от 16 апреля 2014 года, п. 10.

Директор ПФИЦ УрО РАН,
чл.-корр. РАН



О.А. Плехов