



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
(технический университет)»
(СПбГТИ(ТУ))

Московский пр., д.26, г.Санкт-Петербург, 190013.

телеграф: Санкт-Петербург, Л-13, Технолог,
факс: ректор (812) 710-6285, общий отдел (812) 712-
7791,
телефон: (812) 710-1356,
E-mail: office@technolog.edu.ru

01.12.2023 № 2865-01-03

ОТЗЫВ

ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА О ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ
Соколова Артема Юрьевича «Экстракция железа(III) алифатическими ке-
тонами и спиртами из хлоридных растворов», представленную к защите
на соискание ученой степени кандидата технических наук по специаль-
ности 2.6.2 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Актуальность темы

При гидрометаллургическом получении цветных металлов одним из основ-
ных загрязняющих компонентов является железо в связи с его повсеместным
присутствием в минеральном и техногенном сырье. В большинстве случаев его
удаление из промежуточных растворов проводится посредством гидролитиче-
ского осаждения, в результате которого образуется железистый кек. Полученный
отход не только складировается в отвалах, чем загрязняет окружающую среду, но и
содержит соосажденные с железом цветные металлы, выведенные в отход из
производственного цикла.

Во избежание образования железистого кека возможно применение метода
жидкостной экстракции железа. Несмотря на то, что экстракция железа широко
изучена различными классами экстрагентов, промышленное применение нашел

только три-н-бутилфосфат (ТБФ), относящийся к классу нейтральных экстрагентов. В качестве его альтернативы в литературе описана возможность применения других нейтральных экстрагентов – спиртов и кетонов: гексанола-1, метилизобутилкетона (МИБК), ацетофенона. В отличие от ТБФ они менее токсичны и не подвержены гидролизу, но низкая температура вспышки и высокая растворимость значительно затрудняют их применение в производстве.

В настоящее время в литературе отсутствуют данные об экстракционной способности высокомолекулярных кетонов по отношению к железу(III), однако они по своим физико-химическим характеристикам в большей степени подходят для промышленного применения, чем МИБК. Актуальной задачей является исследование синергетических смесей экстрагентов на основе кетонов.

Обоснованность и достоверность защищаемых положений, полнота решения задач.

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

По результатам работы опубликовано 7 статей, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также рекомендованных ВАК для публикации основных результатов кандидатских и докторских диссертаций. Получено четыре патента на изобретение. Результаты диссертационного исследования докладывались на многочисленных всероссийских и международных конференциях и научных конкурсах.

Научная новизна

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 межмолекуляр-

ных 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.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Получены данные 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. Определены оптимальные условия окисления железа(II) в железо(III) в хлоридном растворе в присутствии органических экстрагентов.

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

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

5. Разработана и испытана в укрупненном лабораторном масштабе технология извлечения железа(III) из растворов текущего никелевого производства и раствора выщелачивания магнитной фракции медно-никелевого фанштейна Кольской ГМК.

Оформление диссертации и автореферата.

В диссертации автор достаточно полно отражает вклад других исследователей по теме, сопрягающейся с темой диссертации. Подтверждением этого служит список литературы, включающий в себя 199 наименований источников информации. Язык автореферата и диссертации отражает умение соискателя со-

держательно оформить выводы и показать результативность проведенного исследования.

Оценка содержания диссертации.

Работа изложена на 154 страницах, включая 64 рисунка, 23 таблицы, 199 литературных источников и 5 приложений, включающих 2 рисунка и 7 таблиц. Диссертация состоит из списка сокращений, введения, 5-ти глав, основных выводов, списка цитируемой литературы и 5-ти приложений.

Во введении излагаются вопросы, связанные с актуальностью темы, цель данной работы, рассматривается научная новизна работы и ее практическая значимость, а также основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор существующих методов очистки растворов от железа. Подробно описана экстракция железа(III) катионообменными, анионообменными и нейтральными экстрагентами, а также ионными жидкостями. Приведена действующая схема очистки от железа никелевого анолита на АО «Кольская ГМК», схема переработки никелевого фанштейна на заводе «Sandouville», а также известные разработанные технологические схемы для экстракционного извлечения железа(III).

Во второй главе описаны использованные в работе экстрагенты и исходные вещества. Представлена методика проведения экспериментов по экстракции и реэкстракции железа(III). Приведены методики получения оксида железа(III) и феррита никеля из железистых реэкстрактов. Описаны основные способы определения концентрации веществ – титриметрический анализ, атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектрометрия, газовая хромато-масс спектрометрия, а также ИК-спектроскопия и рентгенофазовый анализ.

В третьей главе приведены результаты экстракции железа(III) алифатическими кетонами, спиртами и их смесями. На примере октанона-2 изучена кинетика экстракции и реэкстракции железа(III), влияние концентрации соляной кислоты, температуры и концентрации кетона на экстракцию. Получены изотермы экстракции железа(III) для октанона-2 и ундеканона-2.

При изучении экстракции железа(III) изомерами октанола установлено, что добавление 20 об.% инертного разбавителя к спирту приводит к повышению из-

влечения железа(III) для неразветвленных изомеров. Также показано, что смеси октанола-1 с октаном-2 извлекают железо(III) лучше, чем отдельно спирт или кетон, т.е. проявляется синергетический эффект. Методом ИК-спектроскопии найдена возможная причина проявления синергетического эффекта. Установлено, что этот эффект проявляется за счет образования менее прочных межмолекулярных водородных связей между кетоном и спиртом, вместо связи спирт-спирт, что приводит к повышению термодинамической активности спирта. Дано обоснование применения на реальных растворах смеси ундеканона-2 и технической смеси октанола-1 и деканола-1 (C_8+C_{10}) в соотношении 30% кетона и 70% спиртов.

Четвертая глава посвящена экстракции железа(III) из солянокислых растворов. Показана возможность экстракционной переработки растворов солянокислотного выщелачивания боксита с получением концентрированного раствора хлорного железа и рафината, свободного от железа. Установлена возможность переработки солянокислых растворов выщелачивания металлургического шлака. Разработан новый способ окисления железа(II) до железа(III) кислородом воздуха в присутствии экстрагента, в ходе которого железо(III) сразу переходит в органическую фазу, обеспечивая сдвиг химического равновесия в реакции окисления железа(II). Из растворов выщелачивания остатков дожигания производства карбонильного никеля посредством жидкостной экстракции ундеканом-2 и смесью ундеканона-2 (30%) со спиртами C_8+C_{10} (70%) получен чистый раствор хлорида железа(III), при последующей переработке которого получены оксид железа(III) и феррит никеля с чистотой более 99,7%.

В пятой главе описана экстракция железа(III) из хлоридных никелевых растворов: никелевого электролита текущего производства АО «Кольская ГМК» и раствора гидрохлорирования магнитной фракции фاینштейна. Проведено сравнение экстракционной способности ундеканона-2, его смеси со спиртами C_8+C_{10} и 80%-ным раствором ТБФ по отношению к железу(III) и цветным металлам, в ходе которой установлено, что ТБФ является наименее селективным среди представленных экстрагентов.

Показано, что из никелевого электролита текущего производства возможно эффективное и селективное извлечение железа(III) смесью ундеканона-2 (30%) со спиртами C_8+C_{10} (70%). При проведении испытаний по экстракции железа(III) на 9-ступенчатом каскаде экстракторов извлечение железа(III) составило 94,2%, а также получен реэкстракт, содержащий 69,6 г/л железа(III) и менее 10 мг/л суммы цветных металлов.

Аналогичная работа поведена и с раствором гидрохлоридного выщелачивания магнитной фракции медно-никелевого фанштейна, однако в данном случае в качестве экстрагента выбран ундеканон-2. Углубленные испытания на каскаде экстракторов показали возможность эффективного извлечения железа(III) с его извлечением более 97% и получением реэкстракта, содержащего 76,8 г/л железа(III) и менее 25 мг/л суммы цветных металлов. Полученные данные легли в основу технологического регламента на производство товарного хлорного железа.

Диссертационная работа заканчивается выводами, списком цитируемой литературы и пятью приложениями.

Применение результатов, изложенных в диссертации, целесообразно использовать в подготовке студентов и аспирантов по специальности 2.6.2 - «Металлургия черных, цветных и редких металлов» (технические науки), в научных лабораториях и учреждениях, занимающихся экстракционными методами.

По результатам работы Соколова А.Ю. имеется ряд вопросов и замечаний и предложений:

1. В таблице 2.1 не указано, растворимость в какой среде представлена для приведенных веществ.
2. В разделе 3.2.2 не указано, почему в качестве спирта для дальнейших исследований выбран октанол-1, а не октанол-2 или октанол-3.
3. На рис. 3.16 показано, что синергетический эффект образуется при экстракции смесями октанола-1 с октаном-2, однако он не наблюдается при экстракции смесями деканола-1 с кетоном. В тексте работы не указано, почему синергетический эффект проявляется в смесях с октанолом-1, но отсутствует с деканолом-1.

4. Приведенные разработанные технологические схемы (рис. 4.7 и 5.7) подразумевают, что в качестве конечной продукции выступает Fe_2O_3 , однако технологическая схема (рис. 5.10) допускает, что в качестве конечной продукции возможно получение концентрированного раствора хлорида железа (III). Почему невозможно получение растворов хлорида железа (III) в качестве конечной продукции на схемах на рис. 4.7 и 5.7?

5. В разделе 5.2.2 при проведении оценке эффективности технологии получения хлорида железа (III) не сказано, есть ли необходимость очистки полученных рафинатов и реэкстрактов от растворенного экстрагента.

6. На стр. 17,30,46,48, 58, 93, 94 слишком много значащих цифр следует округлить.

7. На стр. 76 термин "матричный катион" является новым и поэтому необходимо разъяснить, что он означает.

8. В тексте диссертации имеется ряд опечаток: стр. 41,127,131,132.

9. В автореферате на стр. 14 и в диссертации на стр. 82 при описании способа переработки раствора выщелачивания боксита появляется фраза «...в исходном хлоридном никелевом растворе...», не имеющая отношение к переработке боксита.

10. В тексте автореферата также имеется ряд опечаток: на стр. 4,8.

11. В автореферате термин "тетрахлоржелезистой кислоты" следует заменить на "водорода тетрахлоферрат(III)"

12. На рисунке 6 автореферата и на рисунке 4.1 диссертации неудачно выбраны шкалы оси абсцисс и ординат, что вызывает трудности при их анализе рецензентом.

Сделанные замечания носят рабочий характер и не снижают научно-практическую ценность представленной работы.

Диссертационная работа Соколова Артема Юрьевича является завершённой научно-квалификационной работой, содержащей новые решения актуальной задачи уменьшения количества производственных отходов с получением чистых соединений железа".

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.2 - «Металлургия черных, цветных и редких металлов» (техн. науки) - пункты 1, 3, 5 и критериям, установленным п. 9. Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор Соколов Артем Юрьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук.

Официальный оппонент,

Доцент кафедры редких элементов и наноматериалов на их основе Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), к. х. н., ст. н. с.

М.А. Афонин

Подпись Афонин М.А.
Начальник отдела ка...

Федеральное бюджетное государственное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»
Кафедра технологии редких элементов и наноматериалов на их основе
190013, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 26
Телефон: (812) 494-92-56
E-mail: afonin18111956@yandex.ru



Согласен на включение персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

СВЕДЕНИЯ

официального оппонента на диссертационную работу Соколова Артема Юрьевича «Экстракция железа(III) алифатическими кетонами и спиртами из хлоридных растворов», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности

2.6.2 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

ФИО: Афонин Михаил Александрович

Ученая степень: кандидат химических наук Диплом кандидата наук ХМ№013920, Москва 3 апреля 1985 г. , 02.00.14, Радиохимия

Ученое звание: старший научный сотрудник Аттестат старшего научного сотрудника СН № 062718, 7 февраля 1990 г., протокол № 5с/19 старший научный сотрудник по специальности "Радиохимия"

Научная(ые) специальность(и): Диплом о высшем образовании, специальность 0827 "Технология редких и рассеянных элементов", инженер химик-технолог, диплом с отличием Г-1 №338731. Диплом спецфака по переподготовке кадров по перспективным направлениям науки и техники при Ленинградском технологическом институте имени Ленсовета "Гибкие автоматизированные производства" (диплом ДВА N 048689)

Должность: доцент, кафедра технологии редких элементов и наноматериалов на их основе

Место работы: Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Канцелярия тел.: +7 (812) 494-92-45

Адрес места работы: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А

Тел.: +79219364361

E-mail: afonin18111956@yandex.ru

Список наиболее значимых публикаций за последние пять лет:

1.	Название	тип	Ссылка	страниц	авторы
2.	База данных и математическая модель совместной экстракции редкоземельных элементов и иттрия в системе HCl — NaCl — H ₂ O — моно-2-этилгексилэфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты	печатный	Труды Кольского научного центра РАН Химия и материаловедение. Выпуск 2, 1/2018 (9), с. 215-219, DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.215-219	4	М.А. Афонин, А.В. Нечаев, А.С. Сибилев, А.В. Смирнов
3.	Nonstationary Separation of Nd and Pr by P507 Extractant	электронный ресурс	E3S Web of Conferences 266 (June 4, 2021): 02005. https://doi.org/10.1051/e3sconf/202126602005	12	Dorozhko, V.A., Afonin, M.A.
4.	Математическая модель экстракции FeCl ₃ и HCl в системе FeCl ₃ -HCl-H ₂ O-ундекан-1-ол	печатный	Журнал общей химии, том: 92, Номер: 1 Год: 2022 Страницы: 155-164, DOI: 10.31857/S0044460X22010176	10	Чукреев К.Г., Дорошко В.А., Афонин М.А.
5.	Экстракция иттербия и лютеция растворами моно-2-этилгексилового эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты в углеводородах из азотнокислых растворов и ее математическое описание	печатный	Радиохимия. 2022. Т. 64. №3. С. 1-8, DOI: 10.31857/S0033831122030054	8	Амбул, Е.В. Голецкий, Н.Д. Медведева, А.И. Наумов, А.А. Пузиков, Е.А. Афонин, М.А., Шишкин, Д.Н.
6.	Плотность и диэлектрическая проницаемость водных растворов хлоридов рзэ средне-тяжелой группы в присутствии хлорида натрия	печатный	Известия Санкт-петербургского государственного технологического института (технического университета) № 61(87)/2022 – СПб, 104 стр. DOI: 10.36807/1998-9849-2022-61-87-9-15	7	Курмаева Ю.И., Афонин М.А., Фишер А.И.

7.	Деактивация поверхностей от радиоактивных загрязнений	печатный	Моделирование и ситуационное управление качеством сложных систем: Четвертая Всерос. науч. конф. (СПб., 18–22 апреля 2023 г.): сб. докл. – СПб.: ГУАП, 2022. – 294 с. ISBN 978-5-8088-1827-9 DOI: 10.31799/978-5-8088-1827-9-2023-4 стр. 258-261	4	Пучкова, О.К. Симановский, Ю.М., Афонин, М.А.
8.	Технологические схемы получения индивидуальных редкоземельных элементов цериевой подгруппы из хлоридных сред экстрагентом на основе P507	печатный	Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 18–21, doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.002	4	Афонин, М.А. Сибилев, А.С. Блохин, А.А. Нечаев, А.В.
9.	Экстракционное параметрическое перекачивание для разделения неодима и празеодима в нестационарных условиях	печатный	Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 182–186. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.034	5	Орехова, А.С. Ерохин, И.А. Дорожко, В.А. Афонин, М.А. Нечаев, А.В.

Афонин М.А.

Подпись *Дорожко Михаил*
Александрович
 Начальник отдела

