

«УТВЕРЖДАЮ»



ВРИО генерального директора
ФЕУП «Институт ГИНЦВЕТМЕТ»

к.э.н. В.А. Потылицын

«28» августа 2014 г.

О Т З Ы В

ведущей организации – Федерального государственного унитарного предприятия: «Государственный научно-исследовательский институт цветных металлов «ГИНЦВЕТМЕТ» о диссертационной работе и автореферате диссертации Нве Шван У на тему «Сорбционное извлечение ванадия (V) из разбавленных растворов», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Актуальность темы исследования связана с повышением комплексности переработки основного ванадиевого сырья – титаномагнетитовых руд, а также со снижением уровня токсичных загрязнений в сбросных растворах, образующихся на предприятиях, производящих ванадий.

Ванадий, один из главных легирующих элементов, – незаменимый компонент высокопрочных сталей, использующихся для изготовления рельсов, усиленной арматуры строительных сооружений (мостов, плотин, туннелей) и других инженерных объектов, расположенных в сейсмически активных регионах. Эффективное применение его в виде сталей в авиа- и судостроении, космической технике, атомной энергетике, а также в виде соединений в химической промышленности определяют, по прогнозам, увеличение мирового спроса на ванадий, оцениваемого в 7 % в год до 2025 г.

Использование сбросных растворов с содержанием ванадия ~ 200 мг/дм³, образующихся в результате гидрометаллургической переработки

продуктов окислительного обжига шлаков деванадациии чугуна, получаемого из концентрата обогащения титаномагнетитовых руд, в качестве дополнительного потенциального источника ванадия представляет интерес с точки зрения увеличения объема его производства. Наряду с этим, при нормируемом содержании ванадия в сточных водах, поступающих на биологические очистные сооружения, ~ 5 мг/дм³, переработка таких растворов целесообразна и с позиции выполнения экологических требований по охране окружающей среды в связи с высокой токсичностью соединений ванадия.

Применение сорбционного метода, правильно выбранного автором для извлечения ванадия, обусловлено сравнительно низким его содержанием в сбросных растворах. Отсутствие на рынке сорбционных материалов ионитов, селективных к ванадию, позволили диссертанту логично сформулировать цель работы, связанную с поиском таких сорбентов, определением и оптимизацией их свойств применительно к объекту исследований.

Научную новизну диссертационной работы выражают следующие впервые установленные факты и положения:

- В результате проведения комплекса систематических исследований впервые определены равновесные и кинетические характеристики сорбции ванадия (V) из минерализованных сернокисло-хлоридных растворов азотсодержащими волокнистыми (ФИБАН) и гранулированными (Россион и СУВВЕР) ионитами.
- Установлена лимитирующая стадия сорбции декаванадат-иона из сернокисло-хлоридных растворов ($\text{pH} \geq 2$) волокнистыми азотсодержащими ионитами ФИБАН. Получены значения эффективных коэффициентов диффузии ванадия (V) в этих ионитах, имеющие порядок 10^{-15} м²/с.
- Выявлен интервал значений pH (3÷4), в котором коэффициент распределения ванадия (V) при сорбции изученными ионитами из сернокисло-хлоридных растворов имеет максимальное значение.

Диссертация имеет традиционное построение, она включает введение, шесть глав, заключение, выводы и библиографический список, насчитывающий 116 наименований. Работа изложена на 124 страницах машинописного текста, содержит 59 рисунков и 19 таблиц.

В главе 1 – обзоре литературных источников автором обобщены данные по состоянию ванадия в различных степенях окисления в водных растворах, необходимые для понимания и трактовки процессов, протекающих при выделении его с помощью ионитов из этих сред. Вторая часть обзора посвящена рассмотрению сорбционных процессов извлечения ванадия, в том числе из объектов минерально-органического сырья различного происхождения, при комплексной переработке которых образуются растворы с концентрацией ванадия, не ограничивающей применение сорбционного метода. В заключении к литобзору автор справедливо отмечает, что применительно к переработке разбавленных сбросных растворов ванадия был использован сильноосновный ионит АМп, который в настоящее время не производится, сведения же о сорбционном извлечении ванадия из минерализованных растворов порой противоречивы. На основании анализа данных литературных источников автор обосновывает необходимость изучения как традиционных гранулированных сорбентов с улучшенной проницаемостью, так и нетрадиционных волокнистых материалов, модифицированных поверхностными функциональными группами, и формулирует цель работы.

В главе 2, посвященной методической части работы, диссертант описывает как используемые им методы анализа ванадия, так методы исследования структуры, пористости и функционализации ионообменных смол с применением современного оборудования: ртутных порозиметров Pascal 140 и Pascal 440, электронного растрового сканирующего микроскопа Camscan 4 с аналитическим энергодисперсионным спектрометром Link CRC-07 PR Cambridge, ИК-Фурье спектрометра Nicolet 380 (США). В этом же

разделе приведены методики экспериментов для изучения физико-химических и сорбционных свойств сорбентов, а также известные характеристики ионитов.

В главе 3 автором излагаются закономерности сорбции ванадия (V) волокнистыми ионитами ФИБАН – амфолитом АК-22 и полифункциональным азотсодержащим анионитом А-6 из сернокислородных растворов. Нве Шван У детально исследовал равновесные, кинетические и динамические характеристики этих волокнистых ионитов при сорбции ванадия (V). Выявленную в работе экстремальную зависимость емкости ионитов от значения рН среды автор справедливо связывает с наличием наиболее сорбируемой формы ванадия (V) – декаванадат-иона $\text{HV}_{10}\text{O}_{285}$ -, существующей в диапазоне рН 3-5. С использованием анаморфозы рассчитана константа Ленгмюра и максимальная емкость ионита ФИБАН АК-22. По данным полученных в работе интегральных кинетических кривых с учетом времени полусорбции и цилиндрической формы филаментов автором рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии, имеющие порядок 10-15 м²/с а также с их использованием по уравнению, подобному уравнению Аррениуса, значение кажущейся энергии активации (6,2±2,0 кДж/моль), свидетельствующее о внешнедиффузионном характере сорбции. Низкую скорость сорбции ванадия (V) в изученном интервале кислотности автор объяснил размером крупного декаванадат-иона, убедительно подтвердив это предположение более высокой скоростью сорбции меньшего по размерам оксокатиона ванадия (V) VO_2^+ , существующего в другой области кислотности (рН 1). Более высокими кинетическими характеристиками сорбции выбранного в качестве примера подвижного аниона – перренат-иона волокнистым амфолитом ФИБАН АК-22 автор показывает возможность кинетического разделения этих ионов в широком диапазоне значений рН, что имеет перспективы для повышения селективности сорбционного извлечения ценных компонентов при

гидрометаллургической переработке полиметалльного сырья, а также аналитической практике.

В главе 4 приведены впервые определенные автором сорбционные характеристики по ванадию (V) макропористых слабоосновных аминоксодержащих ионитов СУВВЕР двух марок – EV011 и EV006. Показана экстремальная зависимость емкости от pH с максимальным ее значением при pH 3. Рассчитаны равновесные константы Ленгмюра. Анализом характера кинетической зависимости в координатах $\lg(1-F) - f(\tau)$, а также значений эффективных коэффициентов диффузии и кажущейся энергии активации диссертантом сделано заключение о протекании процесса сорбции ванадия (V) в ионите СУВВЕР EV011 в смешаннодиффузионной области.

В главе 5 приведены данные по сорбции ванадия (V) из серноокислоридных растворов гранулированными сильноосновными азотсодержащими наноструктурированными ионитами Россион (всего 8 сорбентов), обладающими высокими механическими показателями, повышенной емкостью и проницаемостью. Автором сделан правильный выбор ионитов такой структуры для извлечения крупного по размерам декаванадат-иона. Им детально изучены равновесные, кинетические и динамические характеристики сорбции ванадия, построен ряд ионитов Россион по увеличению коэффициентов распределения ванадия, выявлен на основании этих исследований лучший ионит – Россион-62. В статических условиях определен состав элюента – раствор серной кислоты с концентрацией 100 г/дм³. На основании изучения сорбционно-десорбционных характеристик наноструктурированного ионита Россион-62, а также данных ИК спектроскопических исследований его образцов, полученных при насыщении из ванадийсодержащих растворов, автором предложен механизм извлечения ванадия, заключающийся в анионном обмене доминирующей в серноокислоридных растворах формы ванадия – декаванадат-иона на противоион функциональной группы ионита.

В главе 6 автором приведены результаты апробации ионита Россион-62 для сорбции ванадия из сбросных растворов, образующихся при переработке ванадиевых концентратов на предприятии ОАО «Ванадий-Тула» (компания «ЕвразХолдинг»). Автором детально изучены равновесные, кинетические, в том числе в динамических условиях, характеристики ионита, которые подтвердили правильность выбранных в работе условий проведения процесса. При изучении динамических характеристик сорбции им определены полные динамические обменные емкости по ванадию при различной кислотности раствора. Характеристики выходных кривых десорбции позволили оценить степень концентрирования ванадия в сорбционно-десорбционном цикле (~ 13). На основании полученных данных диссертантом предложена принципиальная технологическая схема сорбционно-десорбционного извлечения ванадия из сбросных растворов, образующихся при комплексной переработке титаномагнетитовых руд, в которой используется наноструктурированный ионит российского производства – Россион-62.

На основании полученных при испытаниях данных диссертантом рассчитан экономический эффект сорбционного извлечения ванадия из сбросных растворов ОАО «Евраз Ванадий-Тула». Исходя из условной производительности по сбросным растворам, равной 500000 м³/год, было показано, что экономический эффект при извлечении ванадия из этих растворов составит 3,026 млн. долл. в год. Полученные показатели экономической эффективности предлагаемого процесса усиливают практическую значимость работы.

По диссертационной работе Нве Шван У имеются следующие замечания:

1. Хотя автор и приводит сравнительные данные по равновесным характеристикам сорбции ванадия (V) из модельных растворов выбранным в работе анионитом Россион-62 и одним из эффективных сорбентов, опробованном для извлечения ванадия из

промышленных растворов при переработке полиметалльного сырья, анионитом Ambersep 920, было бы целесообразно провести сравнение сорбционно-десорбционных характеристик в динамических условиях при извлечении ванадия из технологических сбросных растворов.

2. Автором приводятся данные по извлечению ванадия (V) ионитом Россион-62 из сбросных растворов за один цикл сорбции-десорбции. Вместе с этим, было бы целесообразно изучить сорбцию ванадия (V) из сбросных растворов ионитом Россион-62 за несколько сорбционно-десорбционных циклов.
3. Желательно было бы изучить влияние не только сульфат-иона на емкостные характеристики ионита Россион-62, но и других примесей, содержащихся в реальных сбросных растворах.

Оценивая диссертационную работу Нве Шван У, можно констатировать, что она представляет значительный практический интерес для научно-исследовательских и проектных организаций, а также предприятий, занимающихся вопросами комплексной переработки ванадиевого сырья, таких как: ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт цветных металлов «ГИНЦВЕТМЕТ», ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», ОАО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А. А. Бочвара», ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н. М. Федоровского», ФГУП «Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов», ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова» РАН, Московский государственный университет тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Санкт-Петербургский государственный технологический институт, ОАО

«Государственный научно-исследовательский, проектный и конструкторский институт горного дела и металлургии цветных металлов «ГИПРОЦВЕТМЕТ», ОАО «Евраз Ванадий-Тула», международная компания «ЕвразХолдинг».

Следует отметить, что основные результаты работы с достаточной полнотой опубликованы в открытой печати, в том числе в двух статьях в журналах, включенных в «Перечень российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук» а также докладывались и неоднократно обсуждались на профильных международных и российских симпозиумах и конференциях. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертации.

Комплекс современных физико-химических методов исследования и теоретических подходов к обработке результатов полученных данных обеспечивает высокую степень достоверности результатов работы.

Диссертация написана грамотным научно-техническим русским языком и оформлена с применением современных программных средств.

На основании вышеизложенного можно считать, что диссертационная работа Нве Шван У на тему «Сорбционное извлечение ванадия (V) из разбавленных растворов» является законченной научно-квалификационной работой и по своему содержанию соответствует паспорту специальности 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов в части Формулы специальности «Создание и совершенствование технологических схем, ресурсо-, энергосбережение, охрана окружающей природной среды в технологии редких и радиоактивных элементов» и в Области исследования «Снижение отходности производств, фиксация отходов в виде малоподвижных, безопасных для окружающей среды соединений или трансформация их в полезные продукты». По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям,

установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Автор Нве Шван У заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Отзыв рассмотрен и утвержден на заседании НТС Федерального государственного унитарного предприятия «Государственный научно-исследовательский институт цветных металлов «ГИНЦВЕТМЕТ» (протокол № 6 от 27 августа 2014 г.).

Главный научный сотрудник отдела
металлургии и обогащения,
доктор технических наук



Э.И. Гедгагов

Заместитель председателя НТС,
доктор технических наук, проф.



А.Б. Коростелев

Ученый секретарь,
кандидат технических наук



И.И. Херсонская