



УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по научной работе  
ФГБОУ ВО «ЧелГУ»  
д. ф-м. н., профессор

В. Д. Бучельников

«16» января 2018 г

## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

Ординарцева Дениса Павловича «Извлечение оксосоединений ванадия из водных растворов высокодисперсными алюмосиликатными сорбентами», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 - "Металлургия черных, цветных и редких металлов"

На отзыв представлена диссертационная работа, состоящая из введения, 5-ти глав, заключения, библиографического списка. Основное содержание работы изложено на 122 страницах, содержит 54 рисунка, 15 таблиц, 117 наименований цитируемой литературы.

Диссертация Ординарцева Д.П. посвящена решению **актуальной научно-технической проблемы** – разработке новых высокоэффективных технологий извлечения соединений ванадия из кислых растворов. В основу диссертационной работы положена технология извлечения ванадия из технологических растворов с применением новых модифицированных высокодисперсных слоистых алюмосиликатных сорбентов.

В работе рассмотрены физико-химические свойства адсорбентов на основе слоистых алюмосиликатов для извлечения оксосоединений металлов. Изучена адсорбция оксосоединений ванадия на поверхности высокодисперсного модифицированного монтмориллонита (ММ). Получены параметры адсорбционного извлечения оксосоединений ванадия на пористой загрузке, активированного высокодисперсным модифицированным ММ в динамическом режиме. Разрабатывалась технология извлечения оксосоединений ванадия из технологических растворов и промышленных сточных вод.

На основании проведенного физико-химического анализа с использованием современного оборудования, выполненных термодинамических и кинетических исследований получены оптимальные условия адсорбционного извлечения ванадия, установлена возможность продления срока службы коллоидного носителя при осуществлении его периодической подпитки модификатором. Определены параметры адсорбции оксосоединений ванадия на загрузке с сульфатной целлюлозой и коллоидным носителем - модифицированным ММ в динамическом режиме. Установлены научно обоснованные оптимальные условия



чения ванадия из растворов с высокой концентрацией методом ионно-осадительной флотации с использованием хлорида дидецилдиметиламмония в качестве собирателя. При исследовании исходных материалов, параметров процесса и физико-химических свойств в работе были применены современные методы анализа и оборудование: инфракрасная спектроскопия, рентгенофазовый анализ, электронная сканирующая микроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, измерение  $\zeta$ -потенциала. Обработка полученных данных проводилась с использованием методов статистического анализа и математического моделирования с применением специализированных программ (Origin 8.0, Analysis Station, Chem Office). Все это свидетельствует о высоком уровне проведения экспериментов и интерпретации полученных результатов.

### **Наиболее существенные научные результаты, полученные в диссертации:**

- Методом интеркаляционного синтеза впервые получен сорбент на основе монтмориллонита (интеркалята) и хлорида дидецилдиметиламмония (прекурсора), обладающий высокими адсорбционными свойствами по отношению к оксоанионам  $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ ,  $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$ ,  $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ ,  $\text{VO}_3^-$ .
- Изучены физико-химические свойства сорбента (структура, заряд поверхностных слоев, адсорбционная активность). Установлена способность интеркалированных ММ к самопроизвольному диспергированию и деформации в водной среде (расстояние между структурными слоями меняется от 1,5 до 6 нм.). Показано, что в результате интеркаляционного синтеза  $\zeta$ -потенциал сорбента меняет свой знак и величину (от -91 до +196 мВ). Получена высокая сорбционная емкость для оксосоединений V, Mo и W – 1,65; 1,96; 1,21 ммоль·г<sup>-1</sup>, соответственно.
- Показано, что характер взаимодействия КПАВ с оксосоединениями ванадия сводится к ионообменному механизму с образованием малорастворимых ионных ассоциатов в стехиометрическом соотношении 2:1.
- Установлено, что характер взаимодействия оксоанионов ванадия с положительно заряженными активными центрами сорбента также обусловлен образованием ионных ассоциатов и не сопровождается энергетическими затруднениями (равновесные значения предельной емкости достигается в течение 13-15 минут). Показано, что наибольшее извлечение оксосоединений ванадия достигается в области значений pH 3,4 - 4,5 при протекании физической адсорбции ( $\Delta H = -4,36$  кДж·моль<sup>-1</sup>). Определено, что основной вклад в адсорбцию вносит структурная составляющая ( $\Delta S = 18,47$  кДж·моль<sup>-1</sup>), что связано с разупорядочением растворителя в межслоевом пространстве сорбента.
- Установлены научно-обоснованные оптимальные условия извлечения ванадия из растворов с высокой концентрацией методом ионно-осадительной флотации с использованием в качестве собирателя хлорида дидецилдиметиламмония.



### **Практическая значимость работы:**

- Достигнута более высокая степень извлечения ванадия (96-97 масс. %) из технологических растворов по сравнению с традиционными технологическими методами в широком диапазоне исходных концентраций.
- Получена более высокая селективность по сравнению с известными технологиями (содержание примесей в конечном продукте - пентоксиде ванадия - составляет не более 1 масс. %).
- Установлена возможность увеличения времени работы коллоидного носителя (количества адсорбционных циклов) за счет периодической подпитки носителя небольшим количеством раствора - модификатора.
- Разработана технологическая схема адсорбционного выделения ванадия из кислых растворов, реализация которой позволяет повысить выход пентоксида ванадия и достичь его предельно допустимых концентраций (ПДК) при сбросе растворов в рыбохозяйственные водоемы. Получен товарный продукт - пентоксид ванадия высокой степени чистоты (99 масс. %).
- Ожидаемая прибыль по извлечению ванадия из сточной воды ОАО «ЧусМЗ» около 27 млн. рублей.
- Материалы диссертации Ординарцева Д.П. рекомендуются для использования в промышленном масштабе на ОАО «ЧусМЗ».

### **По диссертационной работе имеются некоторые замечания:**

1. В тексте диссертации автор употребляет понятие «равновесная концентрация», а в подрисуночных подписях - «концентрация», и возникает вопрос об обоснованности использования этих терминов в одном контексте. Тем более, в диссертации отсутствуют данные о времени установления равновесия.

2. Утверждение, что кинетика флотации описывается уравнением первого порядка  $\alpha = 1 - e^{-kt}$ , выглядит не совсем убедительным. Желательно привести графическое доказательство постоянства константы во всем временном интервале или на каком-нибудь участке.

3. Следует указать, что автор диссертации использует понятия «статистическая объемная емкость (СОЕ)» и «динамическая объемная емкость (ДОЕ)» в трактовке, отличающейся от общепринятой.

4. В диссертации присутствуют ряд неточностей: название рис.3.12 не соответствует ссылке в тексте; на стр.70 указывается, что величина ПР связана с изобарно-изотермическим потенциалом реакций, однако запись реакций отсутствует; на рис.4.5 названия осей не соответствуют подрисуночным подписям.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Высказанные замечания носят частный или дискуссионный характер и не оказывают заметного негативного влияния на основное содержание и результаты работы.

Диссертация Ординарцева Д.П. позволяет создать научно-технический задел, необходимый для решения проблемы избирательного адсорбционного отделения соединений ванадия от других соединений, присутствующих в растворах выщелачивания. Она дает новое решение актуальной научной пробле-



мы, в котором изложены научно-обоснованные технические и технологические решения, внедрение которых вносит значительный вклад в экономику извлечения ванадия из сточных вод с одновременным достижением предельно допустимых концентраций (ПДК) при сбросе растворов в рыбохозяйственные водоемы. Диссертация представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу, соответствующую специальности 05.16.02 - «Металлургия черных, цветных и редких металлов».

По теме диссертации опубликовано 5 статей в научных изданиях, рекомендованных Перечнем ВАК РФ, а общее количество печатных работ по теме исследования – 10. Автореферат и публикации по теме диссертации адекватно отражают ее содержание.

С учетом изложенного считаем, что диссертационная работа Ординарцева Дениса Павловича «Извлечение оксосоединений ванадия из водных растворов высокодисперсными алюмосиликатными сорбентами» удовлетворяет требованиям п. 9 «Положение о порядке присуждения ученых степеней» Постановления Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Ординарцев Денис Павлович, достоин ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов.

Отзыв на диссертацию подготовил:

Докт. тех. наук, с.н.с.,  
зав. каф. аналитической  
и физической химии

Александр Васильевич Колесников

А.В. Колесников

Отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на расширенном заседании кафедры аналитической и физической химии химического факультета протокол № 5 от 15 января 2018г

Председатель заседания –  
докт. физ-мат. наук, профессор,  
декан химического факультета  
Владимир Александрович Бурмистров  
Секретарь заседания –  
канд.хим.наук, доцент  
кафедры аналитической и  
физической химии

В.А. Бурмистров

Светлана Евгеньевна Працкова

С.Е. Працкова

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Челябинский государственный университет».

Почтовый адрес: Россия, 454000, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129.

Тел. (351) 799-71-01

E-mail: odou@csu.ru



*информация ВА, Працкова СЕ*  
*грам*