

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Миненко Владимира Геннадиевича на тему: «Научное обоснование и разработка комбинированных процессов глубокой переработки техногенных вод алмазодобывающих предприятий», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.8.9 – Обогащение полезных ископаемых (технические науки)

Россия входит в состав лидеров-стран (Российская Федерация, Ботсвана, Канада, Ангола, ЮАР, Австралия), разрабатывающих коренные алмазосодержащие месторождения в мире. По разным оценкам, на Россию приходится до 30% мировой алмазодобычи, которая осуществляется АК «АЛРОСА», горно-обогатительные предприятия которой находятся в Западной Якутии и в Архангельской области.

Мировая практика обогащения минерального сырья показывает, что эффективность процесса зависит не только от вещественного состава сырья, но, в значительной степени, от ионного состава и физико-химических свойств технологических вод. Данная проблема особенно актуальна для алмазодобывающих предприятий, воды которых характеризуются высокой коррозионной агрессивностью за счет хлорид- и серу-содержащих ионов для месторождений Якутии и высокой концентрацией тонкодисперсных частиц сапонита для месторождений Архангельской области, наличие которых нарушает процессы извлечения алмазов. По данным, приведенным в работе, общий объем потребляемой компанией АЛРОСА воды в 2021 году составил 194,7 млн. м³, тогда как доля потребления оборотной и повторно используемой воды в технологическом цикле составила только 83 %. В связи с чем, в 2021 году общее дополнительное потребление пресной воды составило 33,6 млн. м³. Объем отведения сточных вод составил около 66 млн. м³, из которых 61,7 млн. м³ сброшено в поверхностные водоемы вместе с 21 тыс. тонн загрязняющих веществ.

Поэтому тема диссертации, посвященная решению проблемы эффективной глубокой переработки техногенных высокоминерализованных вод алмазодобывающих предприятий, является достаточно актуальной.

Объектами исследований явились высокоминерализованные технологические воды обогатительной фабрики (ОФ) №3 Мирнинского ГОКа, ОФ №12 Удачинского ГОКа, рассолы карьеров указанных ГОКов, а так же сапонитсодержащие воды предприятий АО «Севералмаз», шламсодержащие воды ОФ №14 Айхальского и ОФ №16 Нюрбинского ГОКов).

Применительно к указанным объектам исследований были изучены и разработаны комбинированные процессы очистки и глубокой переработки высокоминерализованных и сапонитсодержащих техногенных вод алмазодобывающих предприятий с попутным получением продуктов, характеризующихся высокими потребительскими качествами, для последующего использования в различных отраслях промышленности. Такими процессами явились: процессы электрохимического получения растворов активного хлора из высокоминерализованных вод алмазодобывающих предприятий и обеззараживания сточных вод с их последующим использованием; электрохимическая сепарация сапонит-содержащих техногенных вод (суспензий) алмазодобывающих предприятий и технологические показатели извлечения сапонита; процессы химического, электрохимического и термического модифицирования сапонитсодержащих продуктов из оборотных вод алмазодобывающих предприятий для получения строительных материалов и сорбентов

тяжелых металлов; процессы сорбции тяжелых металлов модифицированными сапонитсодержащими продуктами (сорбентами) и их регенерации.

Разработанные схемы и аппаратный комплекс для кондиционирования (очистки и переработки) техногенных вод при обогащении алмазосодержащего сырья прошли опытно-промышленные испытания и рекомендованы к внедрению на обогатительных фабриках №3 Мирнинского ГОКа, №12 Удачинского ГОКа и ОФ ЛГОКа АО «Севералмаз».

Автором по теме диссертации опубликовано 53 научных труда, в изданиях, рекомендованных ВАК РФ – 22.

По своей структуре диссертационная работа объемом 405 страниц машинописного текста, 113 рисунков, 49 таблиц и 7 приложений состоит из введения, шести глав, выводов, заключения и приложений. Список использованных источников содержит 298 наименований.

В главе 1 дан подробный анализ методов очистки и переработки техногенных вод алмазодобывающих предприятий с оценкой возможности попутного получения товарных продуктов.

В результате анализа современного состояния методов и технологий очистки и глубокой переработки высоминерализованных (натрий-хлоридного типа) и сапонитсодержащих техногенных вод алмазодобывающих предприятий, а также тенденций развития электрохимических методов кондиционирования вод и минерального сырья автором обобщены условия накопления, особенности ионного состава кислотно-основные, окислительно-восстановительные свойства техногенных вод обогатительных фабрик, перерабатывающих алмазосодержащие кимберлиты Западной Якутии. Это, прежде всего, касается техногенных высококонцентрированных хлоридсодержащих вод и рассолов.

Наиболее полно в работе выполнен анализ элементного и минерального состава сапонитсодержащих суспензий и причин, затрудняющих получение сточных вод с низкой концентрацией в них взвешенной твердой фазы. Эта проблема стоит перед обогатительными фабриками ЛГОКа АО «Севералмаз».

При этом, если процесс кондиционирования хлоридсодержащих высококонцентрированных технологических вод электрохимическими методами с получением гипохлорита достаточно полно научно обоснован и реализуется в различных отраслях промышленности в мире, то все что связано с осаждением сапонита, частицы которого образуют коллоидные растворы, изучено недостаточно и могло явиться целью самостоятельных исследований.

Для этого в данной главе проведен подробный анализ электрохимических методов, позволяющих проводить эффективное разделение жидкой и твердой фаз при обработке подобных коллоидных систем.

В главе так же рассмотрены способы промышленного применения как получающихся при кондиционировании гипохлоритсодержащих растворов, так и сапонита в виде самостоятельного продукта.

Все это позволило автору сформулировать основные цели и задачи, решаемые в настоящей диссертации.

Глава 2 носит методический характер, в которой, исходя из целей, поставленных в работе, обоснован выбор основных физических и физико-химических методов анализа оборотных и техногенных вод алмазодобывающих предприятий и продуктов их переработки, включая изучение состава и структуры поверхности сапонитсодержащих продуктов, ионного состава и физико-химических параметров оборотных и техногенных вод.

Наряду с хорошо известными и общепринятыми методами исследования ионного состава техногенных вод (рН-метрия, Red/Ox – метрия) проведены исследования удельной электропроводности изучаемых растворов, концентрации в них растворенного кислорода, различных катионов и анионов, а также концентрации остаточного активного хлора.

Все это позволило подробно изучить ионно-молекулярный состав техногенных вод на обогатительных фабриках АК АЛРОСА и предложить эффективные электрохимические способы их кондиционирования. Особенно это касается хлоридсодержащих вод и рассолов, кондиционирование которых позволило перевести хлорид- ионы в активный хлор в виде гипохлорита и последующее использование таких растворов для обеззараживания бытовых стоков.

Для изучения физико-химических свойств и химического состава минеральных частиц, находящихся в виде твердой фазы в техногенных водах и суспензиях, в частности, сапонита, работе применены: оптическая микроскопия, растровая электронная микроскопия, рентгенофлуоресцентная микроскопия, рентгенофазовый анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия.

Изучение электрокинетических явлений, определяющих коагуляцию тонких частиц сапонита при его осаждении, проводилось автором по оригинальным методикам изучения электроосмоса и электрофореза, позволяющим изучить эти явления на частицах сапонита без их доизмельчения, в отличие от случаев применения известных импортных приборов, работающих только с ультратонкими частицами.

В главе 3 представлено теоретическое обоснование и результаты экспериментального изучения процесса электрохимической переработки и утилизации минерализованных оборотных вод в виде активного хлора.

Целью данных исследований явилось теоретическое и экспериментальное обоснование оптимальных параметров процесса электрохимического получения растворов активного хлора из техногенной воды ОФ №3 Мирнинского ГОКа и использования в качестве реагента для обеззараживания сточных вод г. Мирный.

При электрохимическом способе получения гипохлорита натрия в качестве исходного рассола используются растворы поваренной соли с концентрацией хлорида натрия около 300 г/дм³, а также природные и промышленные минерализованные воды натрий-хлоридного типа.

Производство гипохлорита натрия методом электролиза рассолов, получаемых из поваренной соли, характеризуется высокими эксплуатационными затратами, так как стоимость соли при расходе более 3,5 кг на получение 1 кг активного хлора, обеспечение ее доставки и хранения составляют значительную часть себестоимости готового продукта. Кроме того, на электрохимическое получение 1 кг активного хлора из растворов поваренной соли требуется более 125 литров чистой воды, стоимость которой также высока.

Электрохимической обработкой природных, техногенных или искусственно приготовленных вод получают растворы с содержанием до 8 г/дм³ активного хлора.

Гидрохимическая характеристика природных и промышленных минерализованных вод сложна и разнообразна. К главным компонентам относятся ионы, образующиеся при диссоциации в воде простых хорошо растворимых солей, а именно: K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} . Указанные ионы присутствуют во всех природных и промышленных водах, а их концентрация достигает сотен граммов на литр.

Согласно ГОСТу, концентрация ионов железа в растворах, перерабатываемых в гипохлорит, не должна превышать 20-60 мг/дм³. По санитарным требованиям, при сбросе

сточных вод содержание в них взвешенных веществ не должно увеличиваться по сравнению с естественными условиями более чем на $0,75 \text{ мг/дм}^3$, цветность воды не должна превышать $20-30^\circ$, мутность – 2 мг/дм^3 , величина значений pH должна составлять $6,5-8,5$.

Указанные ограничения на исходные растворы для производства гипохлорита потребовали от автора детального изучения состава техногенных вод ГОКов АК АЛРОСА.

Как показано в данной главе, высокоминерализованные техногенные воды обогатительных фабрик, перерабатывающих алмазосодержащее сырье, характеризуются значениями pH от $8,1$ до $9,5$, цветностью менее 5° , мутностью менее $0,5 \text{ мг/дм}^3$, концентрацией ионов железа до $0,5 \text{ мг/дм}^3$ и практически полным отсутствием взвешенных частиц – менее $0,25 \text{ мг/дм}^3$. Техногенные воды ОФ АК «АЛРОСА» характеризуются концентрацией хлорида натрия до 20 г/дм^3 , составляющего до 85% их ионного состава; в частности в воде ОФ №3 Мирнинского ГОКа его концентрация составляет до $17,9 \text{ г/дм}^3$ (таблица 3.1).

Таким образом, существуют все предпосылки для использования минерализованных вод ОФ в качестве исходных растворов для электрохимического получения гипохлорита натрия.

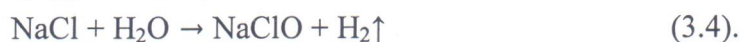
В техногенной воде ОФ №3, смешиваемой со сточными водами, ориентировочно должно содержаться от $231,6$ до $451,6 \text{ мг/дм}^3$ гипохлорита натрия (по активному хлору), что обеспечивается ее электрохимической обработкой в бездиафрагменном аппарате с платинированными анодами или анодами ОРТА-И1.

Автором исследованы следующие режимы электрохимического получения гипохлорита натрия:

- плотность тока на электродах (ПТА, ОРТА-И1), А/м^2 – не более $1\ 500$; - рабочее напряжение, В – $4-48$.

В работе подробно рассмотрена химия процесса электрохимического получения гипохлорита в приэлектродных пространствах бездиафрагменного электролизера.

Электрохимическим методом растворы гипохлорита натрия получают при электролизе разбавленных растворов хлорида натрия (природного происхождения, или искусственно приготовленных) в электролизерах без диафрагмы. Процесс электролиза протекает по суммарному уравнению:



В основном, электролизу подвергают растворы с массовой концентрацией хлорида натрия $30-50 \text{ г/дм}^3$ и получают растворы с содержанием активного хлора от 6 до 8 г/дм^3 . Т.е. степень конверсии хлорида натрия в гипохлорит составляет $16-20 \%$. При более высокой степени конверсии на аноде начинается образование хлората натрия по суммарному уравнению:



Эта реакция значительно снижает выход по току основного вещества.

При пропускании электрического тока через раствор, содержащий хлорид-ионы, в электролизере протекают следующие процессы.

На аноде разряжаются хлорид-ионы по реакции:



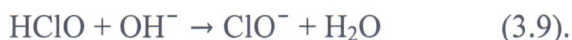
Образующийся при этом молекулярный хлор (газ) растворяется в прианодном слое и подвергается гидролизу по реакции:



На катоде разряжаются молекулы воды с образованием водорода (газ) и гидроксид-ионов:



В объеме электролита происходит взаимодействие гидроксид-ионов со слабодиссоциированной хлорноватистой кислотой:



Наряду с основными, на электродах и в объеме электролита протекают побочные реакции, снижающие выход основного вещества по току.

На аноде разряжаются молекулы воды и ионы гипохлорита по реакциям:



На катоде идет частичное восстановление ионов гипохлорита до хлорида по реакции:



В объеме электролита при повышенных температурах (более 30-35 °С) протекает реакция химического образования хлората:

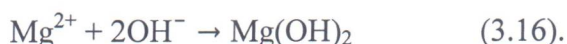


С учетом того, что для получения гипохлорита в работе использованы не чистые растворы хлорида натрия, а технологические воды, то автором рассмотрено поведение неизбежных ионов на электродах и в межэлектродном пространстве электролизера.

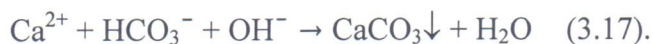
В присутствии в водах ионов некоторых тяжелых металлов (Co, Ni, Cu, Fe) происходит каталитическое разложение гипохлорита:



В прикатодном слое электролита, который подщелачивается вследствие протекания реакций (3.8) и (3.12), происходит выпадение трудно растворимых гидроксидов щелочноземельных металлов:

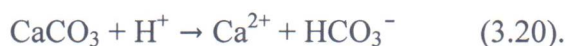
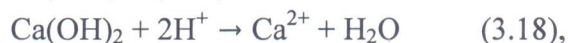


В присутствии бикарбоната выпадает трудно растворимая соль карбоната кальция:



Основная часть нерастворимых соединений уносится электролитом из электролизера, но некоторая их часть осаждается на катоде, экранируя его и увеличивая тем самым напряжение на электролизере. Для замедления процесса зарастания катодов осадком солей жесткости в электролизере используется принудительная циркуляция обрабатываемой воды (электролита) с линейной скоростью не менее 1 м/с.

Удаление осадка гидроксидов и карбонатов с катода при реверсе тока происходит вследствие протекания реакций (3.10) и (3.11), вызывающих подкисление прианодного слоя:



Доля тока, затрачиваемая на выделение кислорода по реакции (3.10), зависит от природы анодного материала и концентрации хлорида в растворе: чем ниже концентрация хлорида, тем выше доля тока, расходуемая на выделение кислорода. В условиях электролиза минерализованной воды хвостохранилища доля тока, затрачиваемая на выделение кислорода, составляет от 5 % до 40 %.

Реакции (3.11) и (3.13) идут с заметной скоростью при концентрации ионов гипохлорита в растворе выше 3-4 г/дм³. В условиях электролиза оборотной воды хвостохранилища при максимальной концентрации активного хлора порядка 450500 мг/дм³, на долю этих реакций приходится не более 1 % тока.

Доля тока, расходуемая на восстановление гипохлорита по реакции (3.12), в присутствии ионов кальция составляет 2-4 %. В чистых растворах хлорида натрия, не содержащих солей жесткости, катодное восстановление гипохлорита достигает 20 %. Это объясняется тем, что в присутствии даже небольшой примеси ионов кальция (от 0,1 до 0,2 г/дм³) на катоде образуется тонкая пленка гидроксида кальция. Эта пленка выполняет роль диафрагмы, препятствуя конвективной диффузии ионов ClO⁻ к катоду.

Из-за протекания побочных реакций водород, выделяющийся на катоде, загрязняется кислородом в количествах, достаточных для образования взрывоопасных смесей. Для исключения возможности накопления взрывоопасных смесей кислорода и водорода под крышкой сепаратора или в коммуникациях, электролизные газы разбавляют воздухом до объемной доли водорода в смеси менее 2 %.

Для уменьшения доли химического образования хлората по реакции (3.12) электролиз ведут при температурах не выше 35 °С.

С учетом рассмотренного выше химизма процесса получения гипохлорита из технологических хлоридсодержащих вод, в главе представлены результаты экспериментальных электрохимических исследований получения из них гипохлорита в бездиафрагменном электролизере, позволившие предложить технологические параметры его работы, составить статистическую модель процесса для его оптимизации и представить технологический регламент для создания промышленной установки по производству гипохлорита из технологических вод ОФ №3 Мирнинского ГОКа АК АЛРОСА.

По главе имеются замечания.

1. Несмотря на то, что в основе получения гипохлорита из технологических вод лежит известная электрохимическая технология его производства из хлорида натрия, присутствие в водах неизбежных ионов приводит к протеканию нежелательных побочных электрохимических процессов как на электродах, так и в межэлектродном пространстве бездиафрагменного электролизера. Желательно было бы в лабораторных условиях исследовать возможность применения диафрагменного электролизера с целью использования только анолита.

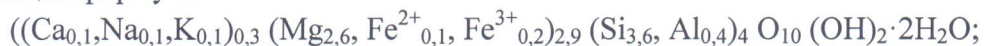
2. Автор отмечает отрицательную роль катионов железа в технологических водах на процесс производства из них гипохлорита, но не приводит экспериментальных данных, подтверждающих это положение. То же самое можно отнести и образованию персульфатов из сульфат-ионов, находящихся в водах.

3. Не рассмотрена геометрия и соотношение площадей рабочих электродов, определяющих фактическую плотность токов на электродах и перенапряжение на них.

В четвертой главе научно обоснован процесс электрохимической сепарации извлечения сапонитсодержащего продукта и обесшламливания техногенных вод применительно к предприятиям АО «СЕВЕРАЛМАЗ».

Прежде всего, автором рассмотрены и изучены электроповерхностные свойства сапонита, обеспечивающие возможность его эффективного извлечения методом электрохимической сепарации.

На основе анализа литературных данных обобщенных в таблице 4.1, автором сделано заключение, что исследуемые сапониты Ломоносовского ГОКа относятся к Mg-сапонитам и характеризуются среднезарядной разновидностью ($x = 0,3-0,4$, находится в области между низкозарядными ($0,15 \leq x < 0,5$) и высокозарядными ($x \geq 0,5$) сапонитами). Они имеют следующие формулы:



В соответствии с формулами рассчитаны величины: - заряда слоя (-0,4; -0,8 и -0,7); - заряды тетраэдрических сеток (-0,4; -0,6 и -0,5); - заряды октаэдрических сеток (0; -0,2 и -0,2); - поверхностная плотность заряда ($13,1 \text{ мкКл/см}^2$; $26,3 \text{ мкКл/см}^2$ и $23,0 \text{ мкКл/см}^2$); площади базальной поверхности минерала, приходящиеся на один межслоевой катион ($61,01 \text{ \AA}^2/\text{заряд}$; $30,51 \text{ \AA}^2/\text{заряд}$ и $34,86 \text{ \AA}^2/\text{заряд}$).

По величине суммы тетраэдрического (x) и октаэдрического (y) зарядов определена поверхностная плотность заряда ($\sigma_0 \text{ Кл/м}^2$), под которой понимается величина некомпенсированного заряда слоя, отнесенная к единице площади базальной поверхности минерала. Величину (σ_0) принято выражать в кулонах на 1 м^2 (Кл/м^2) или в микрокулонах на 1 см^2 (мкКл/см^2). Расчет поверхностной плотности заряда проводился следующим образом:

$$\sigma_0 = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot (x+y)/ab \quad (4.21)$$

Для сапонита с параметрами ячейки: $a = 5,3 \text{ \AA}$, $b = 9,21 \text{ \AA}$ и зарядом слоя 0,4; 0,8 и 0,7 (формулы (4.6-4.8) сапонита, соответственно) поверхностная плотность заряда составит, соответственно:

$$\sigma_{01} = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot (0,4 + 0)/(5,3 \cdot 9,21) \cdot 10^{-20} = 0,131 \text{ Кл/м}^2,$$

$$\sigma_{02} = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot (0,6 + 0,2)/(5,3 \cdot 9,21) \cdot 10^{-20} = 0,263 \text{ Кл/м}^2,$$

$$\sigma_{03} = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot (0,5 + 0,2)/(5,3 \cdot 9,21) \cdot 10^{-20} = 0,230 \text{ Кл/м}^2.$$

Результатами электрокинетических исследований суспензий сапонита (электроосмос и электрофорез) подтвержден отрицательный заряд поверхности коллоидных частиц сапонита, что послужило экспериментальной основой научного обоснования возможности применения электрохимического метода (электрохимической сепарации) для

электрофоретического извлечения отрицательно заряженного сапонита на аноде и осмотического выделения осветленной воды на катоде разработанного автором сепаратора.

Несомненным достоинством работы явилось экспериментальное определение электроосмотической скорости движения воды и электрофоретической скорости движения частиц сапонита от величины потенциала на электродах и, как следствие, определение величины электроосмотической подвижности воды ($4,94 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$) и электрофоретической подвижности частицы сапонита ($0,3 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$) в электрическом поле напряженностью 1 В/м.

С учетом конструкции экспериментальной лабораторной модели и анализа результатов исследований по извлечению на ней сапонитсодержащих продуктов и осветленной воды разработаны основные технологические параметры и комплект конструкторской и технической документации, согласно которым изготовлен опытно-промышленный электрохимический сепаратор ЭХМ-0.1 в комплексе с пакетным сгустителем ПС-0.1.

Опытно-промышленными испытаниями подтверждена высокая эффективность электрохимического метода для обесшламливания техногенных вод ОФ №1 и извлечения из них сапонитсодержащего продукта, обеспечивающего получение осветленного слива с содержанием шламов $3-15 \text{ г/дм}^3$ и извлечение сапонитсодержащего продукта до 80 % при удельном расходе электроэнергии $4-7 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ на 1 м^3 исходной или $8,0-8,8 \text{ кВт} \cdot \text{ч/м}^3$ осветленной воды. Экономическую эффективность применения данного метода можно повысить путем сбыта сапонита, как попутного товарного продукта, например, в виде сырья для производства строительных материалов или сорбентов тяжелых металлов.

Новизна и эффективность технологии подтверждена тремя патентами (№ 2529220 от 27.09.2014, №2535048 от 10.12.2014, № 2640437 от 09.01.2018) и актом опытно-промышленных испытаний на ОФ АО «Севералмаз».

В качестве замечания можно указать отсутствие данных о содержании твердого в сапонитсодержащем продукте электрохимического сепаратора ЭХМ-0.1 при обработке в нем оборотных вод с УХХ (таблица 4.9), в которой указано содержание твердого только в осветленной воде сепаратора.

В главе 5 представлены результаты изучения влияния процессов электрохимического и термического воздействий на структурные, физико-химические и механические свойства сапонитсодержащих продуктов. Выполненными исследованиями установлено следующее:

- микроструктура исследуемого сапонитсодержащего продукта характеризуется крупноячеистым строением. При этом преобладают ячейки округлой формы размером 3-5 мкм;
- концентрат электрохимической сепарации сапонитсодержащих вод по сравнению с хвостами характеризуется более плотной упаковкой и меньшим размером пор; более высокой величиной удельной поверхности, заметным снижением крупности (средний геометрический диаметр концентрата составляет – 6,93 мкм, хвостов – 8,26 мкм), а также повышенным (до 74,5 %) содержанием минералов группы смектитов, при снижении содержания кварца и доломита;
- структура, химический и минеральный составы модифицированного сапонитсодержащего продукта соответствуют требованиям производства строительных материалов. Керамика, полученная обжигом модифицированного сапонитсодержащего продукта, характеризуется более низким содержанием кварца, более ранним и полным

переходом сапонита при нагревании в аморфную фазу, и, как следствие, более высоким содержанием стекла, что обеспечивает более высокие пределы прочности на сжатие и изгиб (в 1,4-1,7 и 1,3-3,3 раза, соответственно). Получено Заключение о соответствии керамических материалов марке по прочности М-300 и марке по морозостойкости F50 (Приложение Е).

Также в главе представлены результаты исследования сорбции катионов ионов меди и никеля на электрохимически модифицированном сапонитсодержащем продукте с его последующей термической обработкой при 750 °С. Установлено повышение статической обменной емкости в 2,4-4,9 раза за счет интенсификации процессов образования вторичных металлсодержащих фаз и ионного обмена. Максимальная сорбционная емкость полученных на основе модифицированных сапонитов сорбентов по никелю и меди составила 194,2 и 212,8 мг/г соответственно. При концентрациях металлов в растворе менее 250 мг/дм³, 100 % очистка растворов от никеля и меди достигается менее чем за 3 ч их взаимодействия с сорбентом.

Изотермы мономолекулярной адсорбции катионов меди и никеля на поверхности исследуемых модифицированных сапонитсодержащих продуктах (сорбентов) корректно описываются уравнением Ленгмюра.

Данная глава подтверждает практическую направленность решения очень сложной задачи очистки сточных сапонитсодержащих вод обогатительных фабрик АО «Севералмаз», когда выделенный сапонит, после его модифицирования, может быть успешно использован в народном хозяйстве РФ.

Основным замечанием по главе является недостаточно четкое определение того, что автор относит к понятию «электрохимически модифицированный сапонит», исключая термические воздействия на сапонитсодержащий концентрат электрохимической сепарации сапонитсодержащих исходных минеральных суспензий.

Более подробно сорбционные свойства модифицированного сапонита изучены в **главе 6**. Экспериментально установлено, что электрохимическая сепарация с последующей термоактивацией при 750 °С исходного сапонитового продукта является наиболее эффективным методом для модификации его сорбционных свойств. Снижение крупности сорбента с класса -2+1 мм до класса -0,16 +0,044 мм обеспечивает увеличение его сорбционной емкости по катионам меди в 6 раз – с 9,01 до 53,6 мг/г. При этом максимально установленная СОЕ по меди сорбента класса крупности -0,16 +0,044 мм 133 мг/г сорбента (10 суток).

К достоинствам данных исследований можно отнести экспериментально выявленное образование вторичных металлсодержащих фаз на поверхности сорбента в результате взаимодействия с растворами тяжелых металлов. Изучением фазового состава новообразований и их структуры показано образование брошантита на поверхности гранул сорбента. Установлено, что сорбция металлов на сорбенте обеспечивается протеканием процессов ионного обмена, обеспечивающего замену щелочных и щелочно-земельных металлов сорбента (подвижных катионов) на ионы тяжелых металлов из раствора. Десорбция меди с сорбента может быть произведена его промывкой серной кислотой. На основе выполненных экспериментальных исследований автором разработаны методические рекомендации по использованию электрохимически модифицированных сапонитов из техногенных вод алмазодобывающих предприятий для создания различных видов товарной продукции.

Тем не менее, можно порекомендовать автору в дальнейшем провести сравнительные испытания данного сорбента с одной из хорошо известных ионообменных смол, применяемых для извлечения меди из подобных растворов.

К замечаниям по данной главе можно отнести изучение механической стойкости гранул данного сорбента в процессе его длительной эксплуатации, хотя бы в лабораторных условиях. Такие исследования дали бы возможность определения количества циклов сорбции-десорбции катионов меди, необходимое для учета в соответствующих регламентах при проектировании сорбционных установок с использованием электрохимически модифицированного сапонита.

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. Несмотря на то, что в основе получения гипохлорита из технологических вод лежит известная электрохимическая технология его производства из хлорида натрия, присутствие в водах неизбежных ионов приводит к протеканию нежелательных побочных электрохимических процессов как на электродах, так и в межэлектродном пространстве бездиафрагменного электролизера. Желательно было бы в лабораторных условиях исследовать возможность применения диафрагменного электролизера с целью использования только анолита.

2. Автор отмечает отрицательную роль катионов железа в технологических водах на процесс производства из них гипохлорита, но не приводит экспериментальных данных, подтверждающих это положение. То же самое можно отнести и образованию персульфатов из сульфат-ионов, находящихся в водах.

3. Не рассмотрена геометрия и соотношение площадей рабочих электродов, определяющих фактическую плотность токов на электродах и перенапряжение на них.

4. Отсутствие данных о содержании твердого в сапонитсодержащем продукте электрохимического сепаратора ЭХМ-0.1 при обработке в нем оборотных вод с УХХ (таблица 4.9), в которой указано содержание твердого только в осветленной воде сепаратора.

5. Недостаточно четкое определение того, что автор относит к понятию «электрохимически модифицированный сапонит», исключая термические воздействия на сапонитсодержащий концентрат электрохимической сепарации сапонитсодержащих исходных минеральных суспензий.

6. Отсутствие данных по механической стойкости гранул данного сорбента в процессе его длительной эксплуатации, хотя бы в лабораторных условиях, и количества циклов сорбции-десорбции катионов меди, необходимых при проектировании сорбционных установок с использованием электрохимически модифицированного сапонита.

Указанные замечания не снижают ценности полученных автором результатов. Диссертационная работа В.Г. Миненко является законченным научным трудом, практическая реализация научных положений которой позволит существенно повысить качество сбрасываемых вод хвостохранилищ алмазодобывающих предприятий РФ. Особенно это касается сапонитсодержащих технологических вод АО «Севералмаз». Кроме того, автор нашел промышленное применение продуктов электрохимического кондиционирования хлоридсодержащих стоков и рассолов для кондиционирования бытовых сточных вод полученным гипохлоритом и модифицированного сапонита, как сорбента ионов тяжелых металлов из сточных вод.

Представленная диссертационная работа на соискание ученой степени доктора технических наук соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (в редакции постановления Правительства РФ от 24.09.2013 № 842),

предъявляемым ВАК РФ к докторским диссертациям, а ее автор, Миненко Владимир Геннадиевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.8.9 – «Обогащение полезных ископаемых» (технические науки).


Официальный оппонент,
профессор кафедры обогащения полезных ископаемых
и переработки техногенного сырья НИТУ «МИСИС»,
доктор технических наук


_____ Б.Е. Горячев

Даю согласие на обработку своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета.

Профессор кафедры обогащения полезных ископаемых
и переработки техногенного сырья НИТУ «МИСИС»,
доктор технических наук


_____ Б.Е. Горячев

Дата: « 28 »  _____ 2023 г.
МП

119049, Москва, Ленинский пр-кт, д. 4, стр. 1
НИТУ «МИСИС», кафедра обогащения полезных ископаемых
и переработки техногенного сырья
Тел. +7 (499) 230-24-46; e-mail: beg@misis.ru.

Подпись д.т.н. Горячева Б.Е. удостоверяю

ПОДПИСЬ _____ ЗАВЕРЯЮ
Проректор по безопасности
и общим вопросам
НИТУ «МИСИС»



И.М. Исаев

Сведения об оппоненте

По диссертации Миненко Владимира Геннадиевича «Научное обоснование и разработка комбинированных процессов глубокой переработки техногенных вод алмазодобывающих предприятий», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.8.9 – «Обогащение полезных ископаемых» (технические науки).

Фамилия, имя, отчество	Горячев Борис Евгеньевич
Научная специальность, по которой оппонентом защищена диссертация	25.00.13 – Обогащение полезных ископаемых
Ученое звание	профессор
Полное название организации	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет МИСИС»
Адрес, телефон, электронная почта	119049, Москва, Ленинский пр-кт, д. 4, стр. 1 НИТУ «МИСИС», кафедра обогащения полезных ископаемых и переработки техногенного сырья Тел. +7 (499) 230-24-46; e-mail: beg@misis.ru.
Должность	профессор кафедры обогащения полезных ископаемых и переработки техногенного сырья
Основные публикации официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях	<ol style="list-style-type: none"> 1. Чантурия В.А., Бондарь С.С., Годун К.В., Горячев Б.Е. Современное состояние алмазодобывающей отрасли России и основных алмазодобывающих стран мира Горный журнал. 2015. № 2. С. 55-58. 2. Чантурия В.А., Годун К.В., Желябовский. Современное состояние алмазодобывающей отрасли России и основных алмазодобывающих стран мира (часть 2). Горный журнал. 2015. № 3. С. 67-75. 3. Горячев Б.Е., Чантурия В.А. Связь типизации коренных мантийных месторождений алмазов с обогатимостью алмазосодержащих руд Горный журнал. 2013. № 3. С. 78-82. 4. Горячев Б.Е. Технология алмазосодержащих руд алмазы, кимберлиты, минералы кимберлитов: минерально-сырьевая база алмазодобывающей промышленности мира: учебник : для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению 150100 - Metallurgy / Б. Е. Горячев ; М-во образования и науки РФ, Федеральное гос. образовательное учреждение высш. проф. образования "Нац. исслед. технологический ун-т "МИСиС", Каф. обогащения руд цветных и редких металлов. Москва, 2010. 5. Goryachev B.E., Nikolaev A.A., Lyakisheva L.N. Electrochemistry of galena oxidation as the basis for optimization of agent modes in flotation of polymetallic ores. Journal of Mining Science. 2010. Т. 46. № 6. С. 681-689. 6. Рассулов В.А., Никитин М.В., Пацианский Ф.А., Горячев Б.Е., Коленченко В.В. Исследование спектрально-кинетических характеристик алмазов и

- сопутствующих минералов трубки "архангельская" Горный журнал. 2009. № 6. С. 84-86.
7. Чантурия В.А., Горячев Б.Е. Обогащение алмазосодержащих кимберлитов. В сборнике: Прогрессивные технологии комплексной переработки минерального сырья. Институт проблем комплексного освоения недр РАН; под редакцией академика РАН В. А. Чантурия. Москва, 2008. С. 151-163.
8. Nikolaev A.A., Konyrova A., Goryachev B.E. Wetting of sphalerite, chalcopyrite and pyrite in treatment with sulfhydryl collectors in saltish and sea water. Journal of Mining Science. 2020. Т. 56. № 4. С. 654-662.
9. Горячев Б.Е., Николаев А.А., Чжо З.Я. Потенциометрические исследования состояния сфалеритового электрода в растворах сульфата меди, цинка и железа. В сборнике: Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья. Материалы XXIII Международной научно-технической конференции, проводимой в рамках XVI Уральской горнопромышленной декады. 2018. С. 448-450.
10. Чжо З.Я., Хтет Зо.У., Шехирев Д.В., Горячев Б.Е. Влияние сульфата железа, сернистого натрия и их смеси на флотацию сфалерита в щелочной среде. Устойчивое развитие горных территорий. 2023. Т. 15. № 1 (55). С. 122-133.
11. Николаев А.А., Конырова А., Горячев Б.Е. Исследование кинетики минерализации пузырька воздуха в суспензии активированного и неактивированного сфалерита Обогащение руд. 2020. № 1. С. 26-31.
12. Nikolaev A.A., Batkhuyag A., Goryachev B.E. Mineralization kinetics of air bubble in pyrite slurry under dynamic conditions. Journal of Mining Science. 2018. Т. 54. № 5. С. 840-844.

Профессор кафедры обогащения полезных ископаемых
и переработки техногенного сырья НИТУ «МИСИС»,
доктор технических наук


Б.Е. Горячев

Дата: « 22 » 08 2023 г.

ПОДПИСАЮЩИЙСЯ ЗАБЕРЯЮ
Профессор кафедры обогащения полезных ископаемых
и переработки техногенного сырья НИТУ «МИСИС»
И.М. Исаев

