

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию и автореферат

Михеева Григория Владимировича

“Изыскание эффективных реагентов – собирателей для повышения извлечения оксидных форм сурьмы”, представленных на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 25.00.13 – Обогащение полезных ископаемых

1. Актуальность темы диссертации, ее связь с государственными научными программами

Сурьма является стратегически важным минеральным сырьем и находит широкое применение в разных отраслях промышленности: металлургии (сурьма входит в состав почти 200 сплавов), электротехнической промышленности (изготовление пластин аккумуляторов и батарей, полупроводников), авиации, фармацевтике и многих других сферах. Крупнейшими месторождениями сурьмы в России являются «Сыралах» и «Сентачанское» (Якутия), «Жипхоша» (Восточное Забайкалье), «Олимпиадинское» и «Удереysкое» (Красноярский край), «Малоурканское», «Ленинское», «Солокачинское» (Приморский край). В мировом масштабе запасы сурьмы в Российской Федерации составляют 1/5 часть.

Основными способами переработки сурьмяных руд являются гравитационные и флотационные методы обогащения. Важнейшим источником получения сурьмы (Sb) являются сульфидные руды. Потери сурьмы, в свою очередь, связаны с оксидными минералами (стибиконит 76,37, валентинит, кермезит), форма нахождения которых представлена в виде плёнок, линз или чешуек. Единственным известным способом для извлечения оксидов сурьмы из руд различных месторождений является флотационное обогащение, но используемые технологии нельзя назвать эффективными доступными. До настоящего времени для предприятий, перерабатывающих сурьмяные типы руды, нет разработанных схем, режимов и реагентов флотационного обогащения, позволяющих получить кондиционные или близкие к кондиционным концентратам из оксидных форм сурьмы.

В связи с вышеуказанным диссертантом сформулированы цель работы: изыскание эффективных флотационных реагентов-собирателей для повышения извлечения оксидных форм сурьмы и решаемые задачи.

2. Оценка внутреннего единства диссертации и полученных результатов

В диссертации представлен логически построенный комплекс решений научных задач, который отвечает требованию внутреннего единства работы: ее актуальности, поставленной цели, полученным результатам. Выполняемые диссертантом исследования отличаются целенаправленностью, взаимосвязанностью и необходимостью разработки для достижения практических результатов и рекомендаций по повышению качества сурьмяного концентрата за счет выбора комплексного реагента-собирателя для флотации оксидных форм сурьмы.

3. Основные результаты исследования и научная новизна работы в рамках требований к диссертациям

Научная значимость работы заключается в решении актуальной научно-практической задачи совершенствования технологии обогащения сурьмяных руд, имеющая существенное значение для развития горноперерабатывающей отрасли. Научная новизна диссертационного исследования состоит из следующих положений:

- научно обосновано применение нового флотационного реагента-собирателя KCSb на основе сочетания смеси насыщенных и ненасыщенных жирных кислот для флотационного обогащения оксидных форм сурьмы;
- с применением современного комплекса физико-химических методов исследований (спектроскопия ядерного магнитного резонанса, инфракрасная спектроскопия, хромато-масс спектрометрия) установлен механизм взаимодействия флотационного реагента-собирателя с минеральной поверхностью оксидных форм сурьмы;
- на основе квантовохимических расчетов модели взаимодействия реагента-собирателя KCSb с поверхностью оксидного металла сурьмы установлен хемосорбционный характер.

4. Степень обоснованности и достоверности результатов, научных положений, выводов и заключения соискателя

Достоверность результатов обеспечена представительностью и достаточным количеством отобранных проб, полученными аналитическими зависимостями, экспериментальной проверкой в лабораторных и полупромышленных условиях с использованием современного метода планирования экспериментов – полного факторного эксперимента. Достоверность полученных результатов гарантирована использованием комплекса современных методов исследований и современных приборов, апробированных стандартных методик, совпадением теоретических закономерностей с данными экспериментальных исследований, проведенных в полупромышленных условиях на обогатительной установке в АО «Иргиредмет». Диссертантом использован комплекс современных методов исследований, среди которых следует отметить: спектроскопию ядерного магнитного резонанса, инфракрасную спектроскопию, хромато-масс и масс спектрометрию – для определения вещественного состава продуктов обогащения и исходного сырья; гранулометрический анализ, аналитическую электронную микроскопию – для определения физических и структурных характеристик материалов; лабораторные флотационные испытания; обработку результатов экспериментов с использованием методов математической статистики и компьютерной техники.

Выводы и рекомендации вытекают из результатов исследований, обоснованы методами физико-химического моделирования, технико-экономическими расчетами. Содержание научных положений, выводов и рекомендаций соответствуют содержанию и структуре диссертационной работы.

5. Основные защищаемые положения в основном доказаны представленными результатами исследований и состоят в следующем

1. Эффективное закрепление реагента-собирателя $KCSb$ на основе смеси хлопкового мыла («Даллес»), водной пасты натриевых солей карбоновых кислот («БТ-1С») и производной аспарагиновой кислоты («Аспарал Ф») достигается за счёт взаимодействия компонентов системы « $COONa-Sb_2O_3$ », обусловленный хемосорбционным характером.
2. Разработаны методологические принципы построения технологической схемы получения объединённого флотационного концентрата (сульфидного и оксидного), соответствующего марке готовой продукции КСУФ-3.

6. Полнота опубликования основных положений, результатов, выводов и заключения диссертации, апробация работы

Основные положения, результаты и выводы работы достаточно полно изложены в 10 научных работах, опубликованных в период с 2008 по 2021 годы в профильных журналах и сборниках статей, в том числе рекомендованных ВАК РФ изданиях –5.

Основные положения работы докладывались на конференциях и совещаниях различного уровня, в том числе: международной конференции молодых специалистов стран СНГ (Москва, 2008), Плаксинских чтениях (Новосибирск, 2009 и Петрозаводск, 2012), Конгрессе обогатителей (Москва, 2009).

7. Соответствие автореферата содержанию диссертации

Диссертация написана технически грамотным языком с использованием общепринятых терминов и понятий. Автореферат по содержанию соответствует диссертации. Стиль изложения понятный, правильно используются термины, хорошо оформлены иллюстрации.

8. Личное участие соискателя ученой степени в получении результатов, изложенных в диссертации

Личное участие автора работы заключается в обосновании идеи работы и её реализации посредством постановки цели и основных задач исследования, в непосредственном участии в планировании работ и проведении лабораторных экспериментов и полупромышленных испытаний технологии переработки руды Западного участка месторождения «Жипхоша», в разработке технологического регламента «Переработка сурьмяной руды месторождения «Жипхоша», а также в подготовке статей к публикации и материалов для участия в конференциях. В работе обобщены результаты, полученные лично автором, при его непосредственном участии и научном руководстве на стадии исследований, лабораторных и полупромышленных испытаний.

9. Практическая ценность результатов и рекомендации по использованию полученных результатов и выводов диссертации

1. В результате поисковых работ предложен новый комплексный реагент-собиратель оксидных форм сурьмы KCSb, состоящий из трех жирнокислотных компонентов: хлопковый soapсток «Даллес»; водная паста натриевых солей насыщенных и ненасыщенных карбоновых кислот «БТ-1С»; натриевые соли аспарагиновой кислоты «Аспарал Ф».
2. Физико-химическими методами ЯМР, хромато-масс и ИК-спектроскопии изучен и определен состав KCSb, который представлен на 31 % насыщенными жирными кислотами (пальмитиновая – 28 %, стеариновая – 3 %) и на 58 % - ненасыщенными и полиненасыщенными жирными кислотами (линолевая – 35 %, олеиновая – 23 %). В незначительной мере присутствуют парафины – 7 %, которые оказывают влияние на поверхностное натяжение, и аспарагиновая кислота – 2 %, которая создает необходимый баланс при сорбции во флотационном обогащении.
3. На основании теоретических и экспериментальных исследований разработаны основные режимные параметры цикла флотации оксидных форм сурьмы: тонина помола – 75-80% класса минус 0,071 мм; pH \geq 9,5; плотность пульпы - 25 %; расход KCSb 10 % – 600 г/т; расход жидкого стекла – 120 г/т; время флотации: основной – 10 мин., контрольной – 10 мин.; перечистной флотации – 3 мин; время агитации с реагентом собирателем – 3 мин; время агитации с жидким стеклом – 1 мин.
4. В полупромышленных испытаниях подтверждены результаты лабораторных опытов. При использовании комплексного реагента-собирателя KCSb, получен товарный сурьмяный флотоконцентрат (содержание Sb – 36,3 %), соответствующий требованиям перерабатывающих заводов, предъявляемым к сурьмяным флотационным концентратам марки КСУФ-3.
5. В результате применения реагента-собирателя KCSb в цикле флотационного обогащения оксидных форм сурьмы, на примере обогащения руды Западного участка сурьмяного месторождения «Жипхоша», получен экономический эффект, составляющий в денежном выражении 30,38 млн. руб/год.
6. На основании выполненных исследований разработан технологический регламент по переработке сурьмяной руды месторождения «Жипхоша».

Полученные диссертантом выводы и практические результаты могут быть использованы при обогащении окисленных сурьмяных руд Западного участка месторождения «Жипхоша», разработке и совершенствовании технологий обогащения в условиях усложняющихся технологических свойств минерального сырья на фабриках, перерабатывающих комплексные сульфидно-окисленные руды. Разработанные приемы частично или полностью могут быть использованы для разработки технологий дообогащения отвальных продуктов переработки, содержащих окисленные минералы сурьмы.

10. Замечания по диссертации

1. Целью работы является изыскание эффективных флотационных реагентов –собирателей для повышения извлечения оксидных форм сурьмы. В тоже время реагент $КС_{sb}$, взят без должного научного обоснования, объясняющего его высокие собирательные свойства по отношению к минералам сурьмы, а по аналогии с известным собирателем.
2. Автор диссертационной работы не показал преимущества комплексного реагента $КС_{sb}$, представляющего собой сочетание хлопкового соапстока “Даллес”, водной пасты натриевых солей карбоновых кислот “БТ-1С” и производных аспарагиновой кислоты “Аспарал Ф” перед реагентом КР-1 для флотации барита, предложенным в диссертационной работе Высотина В. В. Оптимальное соотношение компонентов в смеси для флотации окисленных форм сурьмы составляет 1:1:0,2. В работе Высотина В. В. применен реагент, в котором содержится хлопковый соапсток “Даллес”, водная паста натриевых солей карбоновых кислот “БТ-1С” и “Аспарал-Ф” в таком же отношении.
3. Изучение состава и содержания химических соединений указанных выше реагентов с применением спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР спектроскопия), ИК-спектроскопии, хромато-масс спектроскопии выполнялось ранее. Был определен состав и содержание этих продуктов. С чем связана необходимость дополнительного изучения этих реагентов;
4. В ряде работ по флотации несulfидных минералов оксигидрильными собирателями указывается на связь величины минимального поверхностного натяжения раствора собирателя с максимальным извлечением полезного компонента (см., например, Pugh R and Stenius P. Solution chemistry studies and flotation behaviour of apatite, calcite and fluorite minerals with sodium oleate collector / International Journal of Mineral Processing. – 1985. – Vol. 15. – P. 193-218). Автор диссертации не выразил свою позицию по этому вопросу в диссертации, желательно ее услышать на защите.
5. Влияние димерных и ионно-молекулярных ассоциатов во флотации жирнокислотными собирателями несulfидных минералов хорошо известно, но в исследовании по флотации оксидов сурьмы этому вопросу не уделено внимание.
6. В разделе 2.2.1 “Выводы по квантово-химическому расчету” указывается, что комплексный реагент собиратель $КС_{sb}$ эффективно закрепляется на минерале окисленной сурьмы, за счет синергетического эффекта компонентов, составляющих реагент $КС_{sb}$. Что послужило основой для подобного утверждения? Увеличение извлечения полезного компонента в концентрат или увеличение плотности сорбции?

7. Выполнена большая работа по выявлению основных химических соединений, входящих в состав реагента “Даллес”, “БТ-1С” и “Аспарал Ф”, глава 2. В последующем информация о компонентном составе продуктов использовалась в недостаточной мере. Показана возможность образования химической связи карбоксильной группы жирнокислотных компонент с сурьмой. Хорошо известно о двуслойном закреплении карбоновых кислот на минеральной поверхности, но в работе этот важный момент не был рассмотрен.
8. На стр. 34 приводится утверждение «Наличие значительной доли (14 %) предельных углеводородов (парафинов), не несущих кислотного фрагмента, является недостатком продукта “Даллес”, так как они не принимают участия в процессе флотации (контактирования)». Это утверждение недостаточно корректно. Парафины с несимметричным строением углеводородной цепи, содержащей 8-12 атомов углерода, обладают собирательными свойствами. Их применение во флотации угля известно.
9. В разделе 4.5 Полупромышленные испытания (*Аппаратурное оформление технологической схемы обогащения*) дается ссылка на работу “О капиллярном механизме упрочнения контакта частица-пузырек при пенной флотации” Мелик-Гайказяна В.И. с соавторами. В разделе не рассматривается вопрос повышения крупности извлекаемых частиц минералов, не рассматриваются свойства аполярных реагентов. Какая связь этой работы с указанным разделом?
10. В автореферате на стр. 9 утверждается, что энергия активации реакции сурьмы с карбоксильным кислородом реагента равна -24,1 кДж/моль. На стр. 11 сообщается о энергии активации процесса флотации, равной 10,5 кДж/моль.
11. Автор не в полной мере раскрыл недостатки существующих способов флотации антимонита. Антимонит является изолятором, как и сфалерит. На его поверхности невозможна радикальная реакция образования диксантогена. Поэтому для флотации таких минералов применяется металл-активатор. Возможно применение длинноцепочечных ксантогенатов, как и во флотации широкозонного сфалерита. Повышение флотируемости в этом случае обусловлено необходимостью закрепления в сорбционном слое поверхностно-активных по отношению к границе раздела «газ-жидкость» форм собирателя. Эти формы снимают кинетическое ограничение образованию флотационного контакта. По этой же причине карбоновые кислоты, керосин, скипидар и другие углеводороды, обладающие дипольным моментом, являются собирателями антимонита.

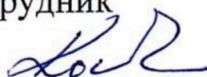
- Отмечаются высокие собирательные свойства дигексилдитиофосфата для флотации антимонита. Следует сказать не разветвление углеводородной цепи дигексилдитиофосфата, как утверждает автор, положительно сказывается на эффективности этого коллектора, а его поверхностная активность по отношению к указанной выше границе раздела сред (стр. 11).
- Сульфидизация окисленных минералов сурьмы приведет к образованию на поверхности минерала широкозонного сульфида сурьмы и поэтому рассматривать эти бесперспективные методы обогащения не стоило.
- Автору диссертации следовало бы раскрыть причины низкого содержания сурьмы в концентрате при использовании сочетания олеата натрия 69 % и моноалкилтриоксипропиленгликоль 3,2 % (P-4 и P-5).

Данные замечания не снижают научную и практическую значимость работы Михеева Г. В., а лишь предполагают уточнение некоторых положений диссертации.

В целом диссертация Михеева Г. В. “Изыскание эффективных реагентов – собирателей для повышения извлечения оксидных форм сурьмы” является завершенной научно-квалификационной работой, обладает научной новизной и практической значимостью, соответствует пункту 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней и требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Михеев Григорий Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 25.00.13 – “Обогащение полезных ископаемых”

Главный научный сотрудник

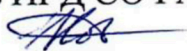
ИГД СО РАН, д.т.н.



Сергей Александрович Кондратьев

Подпись С. А. Кондратьева заверяю

Ученый секретарь ИГД СО РАН, к.т.н. К. А. Коваленко



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт горного дела им. Н. А. Чинакала Сибирского отделения Российской академии наук (ИГД СО РАН)



Телефон: 8 (383) 205-30-30; E-mail: mailigd@misd.ru

20.03.2022 г.