

## **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

на диссертацию Хтет Йе Аунга «**Комплексная щелочно-карбонатно-хлоридная переработка красных шламов с извлечением скандия, РЗЭ, титана, алюминия и железа**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.8.- Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Глобальная проблема по накоплению отходов производств перерабатывающей отрасли промышленности сформировалась с момента строительства и широкого внедрения различных востребованных технологий на действующих и вновь создаваемых промышленных предприятиях по всему миру. При этом, разработанные и действующие до сих пор промышленных технологий характеризуются низкой комплексностью, основной целью которых достижение максимально возможного количества одного основного компонента из достаточно богатых по сопутствующим элементам руд, направляя их в процессе переработки в отвалы.

Техногенные образования в сфере твердых полезных ископаемых представляют собой отходы горно-металлургического производства, накопленные на земной поверхности в виде отвалов некондиционных руд и вскрышных пород, хвостохранилищ обогатительных фабрик, шлакозольных отвалов топливно-энергетического комплекса, шлаков и шламов металлургического производства, отвалов химической отрасли, уникальность экономического значения которых очевидна.

Содержание ценных компонентов в отходах нередко близко их содержанию в добываемых рудах. При этом очевидно, что вовлечение техногенного сырья в переработку может расширить номенклатурную базу сырьевых ресурсов, тем самым заметно укрепить экономический потенциал страны и обеспечить решение многих актуальных задач недропользования.

В настоящее время в мире накоплено более 5 млрд. т красных шламов, произведенных в разных странах из разных видов сырья при извлечении глинозема Байер-процессом, которые по сути могут рассматриваться как техногенный полиметаллический сырьевая ресурс, содержащий в своем составе железо, алюминий, титан, цирконий, особо ценный скандий и иттрий, а также редкоземельные металлы(РЗМ), исследованием возможности извлечения которых комплексной переработкой, является целью представленной диссертации.

Для достижения поставленной цели необходимы решения сложных задач, связанных с разработкой новых, усовершенствованием известных технологий

переработки красных шламов с организацией эффективных взаимодополняющих цепочек единой технологической последовательности.

Разработка процессов комплексной переработки КШ является актуальной задачей и имеет важное значение в утилизации экологически вредного крупнотоннажного отхода производства.

**Научная новизна** диссертации состоит в следующем:

1. Установлено, что карбонизация КШ углекислым газом инициирует реакций частичного или полного разрушения канкринита и гидрограната кальция с образованием нордстрандита и высвобождением химически связанного скандия из твердой фазы этих минералов в карбонатный раствор.

2. Показана применимость уравнения Яндра для математического описания кинетических характеристик карбонатного: в двухфазных системах твердое – жидкость, и карбонизационного: в трехфазных системах твердое – жидкость – газ  $\text{CO}_2$ , выщелачивания скандия из КШ. Рассчитаны и табулированы константы скоростей реакций и кажущиеся энергии активации выщелачивания скандия из КШ в системах: КШ– $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{NaHCO}_3)$ – $\text{H}_2\text{O}$  и КШ– $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{NaHCO}_3)$ – $\text{CO}_2$ – $\text{H}_2\text{O}$ , в том числе при ультразвуковой и механической обработке пульпы.

3. Методами РФА и ИК-спектроскопии доказано образование смешанных гетерополиядерных соединений алюминия со скандием, и на примере иттрия и иттербия с РЗЭ, в процессах поликонденсации их оксикарбонатных соединений, образующих вторичные осадки при карбонизационном выщелачивании КШ.

4. Установлено, что введение в выщелачивающие карбонатные растворы хлоридных анионов, или таких комплексонов как динатриевая соль ЭДТА (Трилон Б) и 8-оксихинолин, повышает степень извлечения скандия, среднетяжелых РЗЭ, титана, алюминия, галлия из КШ, а также стабилизирует карбонатные растворы этих элементов, предотвращая вторичное осадкообразование.

5. Методами РФА, СЭМ-ЭДС и ИСП-МС установлено, что в состав шлака, полученного в процессе восстановительной плавки железа из КШ, входят нефелин  $\text{Na}_{7.11}(\text{Al}_{7.2}\text{Si}_{8.8}\text{O}_{32})$ ; герцинит  $(\text{Fe}_{0.807}\text{Al}_{0.193})(\text{Al}_{1.807}\text{Fe}_{0.193})\text{O}_4$ ; рутил  $\text{TiO}_2$ ; кирштейнит  $\text{CaFeSiO}_4$ ; перовскит  $\text{CaTiO}_3$  и минеральная фаза состава  $\text{Ca}_{8.688}\text{Na}_{0.625}(\text{Al}_6\text{O}_{18})$ . Высказано предположение об изоморфном замещении алюминия и железа скандием, галлием и РЗЭ в герцините, кирштейните и фазе состава  $\text{Ca}_{8.688}\text{Na}_{0.625}(\text{Al}_6\text{O}_{18})$ , а титана – цирконием и гафнием в рутиле и перовските.

6. Усовершенствованы физико-химические основы кислотной переработки шлака восстановительной плавки железосодержащей части КШ с извлечением скандия, РЗЭ, алюминия, титана и других редких элементов.

**Практическая значимость работы:**

Разработан способ карбонизационного выщелачивания скандия и РЗЭ из КШ, предотвращающий образование вторичных осадков за счет гетерополиядерных соединений скандия и РЗЭ с алюминием, позволяющий извлекать в карбонатные растворы за одну стадию более 45–50% скандия и более 60% среднетяжелых РЗЭ.

Разработаны условия повышения содержания оксида скандия в выделяемом из карбонатных растворов черновом скандиевом концентрате (ЧСК) с 1,5–2% до 12–15%.

Разработаны стадии кислотной переработки шлака восстановительной плавки железосодержащей части КШ с извлечением в растворы серной или хлористоводородной кислот более 85% скандия, до 70% суммы РЗЭ, более 90% циркония, до 60% гафния, более 65% галлия и до 20% титана.

На основании проведенных исследований оптимизирована стадия карбонизационного выщелачивания скандия, РЗЭ, титана и других РЭ из КШ.

Разработаны завершающие стадии комплексной переработки КШ после восстановительной плавки железосодержащего концентрата, полученного после извлечения части алюминия, скандия, РЗЭ, титана и других РЭ в щелочно-карбонатных средах, кислотной переработки шлака с извлечением из него скандия, РЗЭ, циркония, гафния, галлия и титана.

Общее извлечение ценных компонентов из КШ по предлагаемой комплексной технологии может достигать: скандия – до 90%, иттрия – более 70%, РЗЭ тяжелой группы – 60–95%, РЗЭ средней группы – 60–75%, РЗЭ легкой группы – 35–55%, железа более 92%, титана ~50%, циркония – 80–90%, алюминия ~40%.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, описывающей объекты и методики исследований, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 184 страницах печатного текста без приложений, содержит 34 таблицы и 104 рисунка. Список литературы включает 222 источника.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость работы, приведены положения, выносимые на защиту, информация о достоверности результатов и апробации работы.

**В первой главе** представлен анализ литературных данных, отражающих состояние скандия и РЗЭ в КШ. Рассмотрены современные варианты обращения с КШ, включая методы извлечения скандия, РЗЭ, титана, железа и алюминия из КШ и варианты их комплексной переработки.

**Во второй главе** приведены исходные вещества и реагенты, основные характеристики воздушно-сухого отвального КШ ОАО БАЗ, металлургического шлака и продукта его спекания с содой, методики проведения экспериментов в лабораторных условиях; представлена информация о современных методах физико-химического исследования образцов.

**В третьей главе** представлены результаты экспериментальных исследований по влиянию температуры, времени перемешивания, концентрации реагентов, pH карбонатного раствора (корректировка – барботаж газообразного CO<sub>2</sub>), природы комплексообразователя и механической интенсификации на процессы выщелачивания скандия, РЗЭ, титана, циркония и других металлов из КШ в двухфазных системах твердое – жидкость, и в трехфазных системах твердое – жидкость – газ CO<sub>2</sub>. Приводится математическое описание экспериментальных кинетических кривых с применением уравнения Яндера и представлены данные по составам продуктов гидролитической полимеризации, полученных при газовой карбонизации карбонатно-щелочных растворов, содержащих алюминий, скандий, иттрий и иттербий. Также представлены результаты по щелочному выщелачиванию алюминия и кремния из КШ в присутствии фторида натрия.

**В четвертой главе** представлены результаты по кислотному выщелачиванию скандия, РЗЭ, титана и других РЭ из шлака, полученного в процессе восстановительной плавки воздушно-сухого КШ после КВ, а также продукта спекания шлака с содой.

**В пятой главе** представлена усовершенствованная на основании полученных в работе экспериментальных результатов схема комплексной переработки КШ ОАО БАЗ и дано её описание.

**В заключении** представлены основные выводы по диссертации.

#### **По работе можно сделать следующие замечания:**

1. Название диссертации «Комплексная щелочно-карбонатно-хлоридная переработка красных шламов с извлечением скандия и т.д....» не совсем удачно построена, на мой взгляд, более удачно выглядело бы: «Извлечение скандия и др... щелочно-карбонатно-хлоридной переработкой КШ»?
2. Требуется пояснить почему (стр.68) утверждается, что присутствие NaHCO<sub>3</sub> повышает извлечение Sc, а газовая карбонизация не совсем эффективна?

3. Каким образом определить, какой же лиганд:  $\text{NaHCO}_3$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  участвует в образовании комплексного соединения  $\text{Na}_5[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4]$ ?
4. Стр.78 Каким образом газовая карбонизация может интенсифицировать разложение гидро граната кальция и способствовать образованию давсонита?
5. Стр.81. Вы пишите, что прямая реакция между  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в карбонатных растворах не протекает, затем написано, что за три ступени выщелачивания КП 2,0% раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при Т:Ж = 1:10 извлечение составило 57,6%?
6. В целом диссертация информативно перегружена экспериментальными данными, можно было бы в части РЗЭ приводить не все данные по их выщелачиванию, тем более их можно было бы упомянуть в тексте менее подробно?.
7. Не совсем понятен выбор определенных химических соединений в качестве интенсификаторов комплексообразования скандия в карбонатных растворах?
8. Также можно заметить, что диссертация несколько перегружена данными эксперимента, особенно третья глава?

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы, выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне.

**Достоверность** полученных автором результатов подтверждается использованием методик эксперимента, соответствующих современному научному уровню, в том числе ИСП-МС, ИСП-АЭС, РФА, РФлА, лазерная гранулометрия, СЭМ-ЭДС и ИК-спектроскопия, воспроизводимостью результатов, а также согласованностью результатов с опубликованными данными, представленными в независимых источниках по близкой тематике. Основные выводы диссертации обоснованы и логично вытекают из содержания работы.

Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения и внедрения в научных и образовательных организациях, а также на предприятиях горно-металлургической, химической отраслях промышленности, в частности Качканарский ГОК, РУСАЛ - Краснотурьинск и РУСАЛ- Каменск-Уральск.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Основные результаты работы представлены в материалах 7 научных конференций и опубликованы в 15 работах, из них 4 статьи в журналах, входящих в международные системы цитирования Web of Science, Scopus и Chemical Abstracts.

По своему содержанию диссертационная работа Хтет Йе Аунга соответствует паспорту научной специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов в части направлений исследований «способы утилизации техногенного и вторичного сырья».

Диссертация Хтет Йе Аунг представляет собой научно-квалификационную работу в которой изложены научно обоснованные технические решения, внедрение которых вносит значительный вклад развития страны

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям Положения о присуждении учёных степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор, Хтет Йе Аунг, заслуживает присуждения искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Доктор технических наук, старший научный сотрудник, директор Научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Санкт-Петербургский горный университет

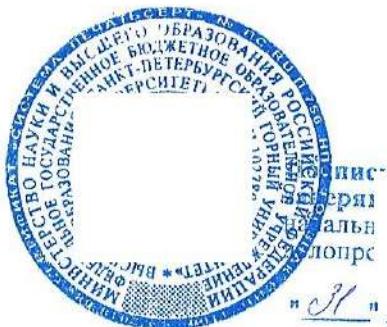


Пягай Игорь Николаевич

199106, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия д. 2

Тел.: +7 (812) 328-82-40

E-mail: Pyagay\_IN@pers.spmi.ru



11.11.2018

Е.Р. Яновицкая

05

2018 г.