

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

Разработка промышленной технологии переработки отхода глиноземного производства – красного шлама – является актуальной задачей. Красные шламы характеризуются сложным фазовым и химическим составами, что предопределяет необходимость их комплексной переработки с извлечением нескольких компонентов различной ценности и востребованности. Ни один из предложенных в настоящее время способов переработки и утилизации красных шламов не получил промышленного освоения ввиду экономической нецелесообразности. Поэтому на сегодняшний день в России нет действующих производств. Красные шламы сбрасываются в шламовые пруды, занимая большие площади земельных угодий и создавая значительные проблемы по охране окружающей среды от загрязнений токсичными компонентами. Утилизация красных шламов является актуальной природно-ресурсной, природоохранной, социальной и экономической задачей.

Практическая значимость диссертационной работы Хтет Йе Аунга подтверждается высокой заинтересованностью крупнейшего мирового производителя алюминия – ОК РУСАЛ в поиске новой технологии утилизации красного шлама с возможностью возврата в основное производство максимального количества ценных компонентов.

В связи с вышеизложенным, тема диссертации является **актуальной**.

Научная новизна диссертации состоит в следующем:

1. Установлено, что при карбонизации КШ углекислым газом протекает частичное или полное разрушение канкринита и гидрограната кальция с образованием нордстрандита и высвобождением изоморфно замещенного и химически связанного скандия из твердой фазы этих минералов в карбонатный раствор.
2. Показана применимость уравнения Яндера для математического описания кинетических кривых карбонатного: в двухфазных системах твердое – жидкость, и карбонизационного: в трехфазных системах твердое – жидкость – газ CO_2 , выщелачивания скандия из КШ. Рассчитаны и табулированы константы скоростей реакций и кажущиеся энергии активации выщелачивания скандия из КШ в системах: $\text{КШ}-\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{NaHCO}_3)-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{КШ}-\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{NaHCO}_3)-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$, в том числе при ультразвуковой и механической обработке пульпы.

3. Методами РФЛА 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. Показано, 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 TiO_2 ; кирштейнит CaFeSiO_4 ; перовскит 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. Разработаны физико-химические основы кислотной переработки шлака восстановительной плавки железосодержащей части КШ с извлечением скандия, РЗЭ, алюминия, титана и других РЭ.

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%.

Разработан процесс карбонатно-хлоридного выщелачивания алюминия, скандия, РЗЭ, титана и других редких металлов из КШ, позволяющий на 30–40% повысить их извлечение в продуктивные растворы и устойчивость таких растворов для дальнейшей переработки.

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. За счет оптимизации повышено извлечение скандия на 10–15%, РЗЭ на 20–30% за одну стадию, содержание скандия в ЧСК на 7–8%, содержание железа в железосодержащей части КШ на 5–10%. 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 достигает: скандия – более 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 **главе 1**, представляющей собой литературный обзор, проведен анализ литературных данных, отражающих химическое состояние скандия и РЗЭ в бокситах и красных шламах различных видов. Рассмотрены современные варианты обращения с красными шламами, включая методы извлечения скандия, РЗЭ, титана, железа и алюминия из КШ и способы их комплексной переработки.

Во **главе 2** представлены основные физические и химические характеристики красного шлама, металлургического шлама и продукта его спекания с содой, с которыми проводили исследования, содержания в них всех основных макро- и микрокомпонентов, включая скандий и РЗЭ. Также приведены методики проведения экспериментов, лабораторные установки, представлена информация о методах исследования твердых и жидких образцов. В то же время характеристики чугуна представлены в главе 4.

Глава 3 посвящена изучению влияния температуры, времени перемешивания, концентрации реагентов, рН карбонатного раствора, природы комплексообразователя и механической интенсификации на процессы выщелачивания скандия, РЗЭ, титана,

циркония и других металлов из красного шлама в двухфазных системах твердое – жидкость, и в трехфазных системах твердое – жидкость – газ CO_2 . Установлены основные закономерности химического поведения всех изучаемых металлов в карбонатных средах, в том числе при пятикратном обороте на стадию карбонатного выщелачивания. Представлены данные по химическому составу черновых концентратов скандия и титана, выделенных из карбонатных растворов после выщелачивания. В этой главе представлены результаты математической обработки 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. В главе также представлены результаты по щелочному выщелачиванию алюминия и кремния из КШ в присутствии фторидной добавки.

Глава 4 посвящена исследованию кислотного выщелачивания скандия, РЗЭ, титана и других металлов из шлама, полученного в процессе восстановительной плавки воздушно-сухого красного шлама после карбонизационного выщелачивания, а также продукта спекания шлама с содой. Установлено химическое поведение макро- и микрокомпонентов шлама и спёка при выщелачивании водными растворами серной, азотной и хлористоводородной кислот. Показано, что добавка в количестве 1–5 об.% гидрофобизирующей жидкости ГКЖ-11П позволяет значительно уменьшить количество образующегося в процессе кислотного выщелачивания геля кремниевой кислоты и улучшить фильтруемость пульпы.

В **главе 5** представлены результаты оптимизации условий и режимов начальных стадий технологической схемы комплексной переработки красного шлама. Проведено экспериментальное обоснование финальных стадии восстановительной плавки железосодержащих кеков с получением чугуна и металлургического шлама, кислотного выщелачивания скандия, РЗЭ, титана и других редких элементов. С учетом полученных экспериментальных данных была модернизирована технологическая схема комплексной переработки красного шлама, включающая выделение алюминия выделение скандия, РЗЭ, титана в составе черновых концентратов, пригодных для получения индивидуальных соединений редких и редкоземельных элементов, выделение железа в виде чугуна, кислотное выщелачивание металлургического шлама с доизвлечением всех ценных элементов. Предложены варианты экстракционной переработки кислотных растворов с получением концентратов и индивидуальных соединений скандия, РЗЭ, титана и других редких элементов.

В **заключении** представлены выводы по диссертационной работе.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. Вызывает сомнения целесообразность практического извлечения циркония при низких содержаниях в исходном шламе и растворе (100 мг/л). Полученные данные, на наш взгляд, могут представлять только научный интерес.
2. Как было доказано изменение валентности церия при выщелачивании?
3. Какое содержание галлия в Al-содержащем продукте после карбонизации щелочно-алюминатного раствора и возможные пути его извлечения?
4. Предложенная автором схема комплексной переработки красных шламов отличается многостадийностью и большой номенклатурой используемых реагентов. Без проведения хотя бы укрупненной технико-экономической оценки, учитывающей расход реагентов, минимально промышленные содержания ценных и попутных компонентов, выход и качество товарной продукции, рекомендовать схему в полном объеме к внедрению преждевременно.

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, использованием методов ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и др., 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 – ООО «Научно-исследовательский центр «Гидрометаллургия», АО «ГК «Русредмет», ФГБОУ ВО «РТУ МИРЭА», ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», а также на российских предприятиях, являющихся владельцами отходов глиноземного производства – красных шламов, в частности, в ОК «РУСАЛ». Полученные в работе практические результаты могут быть использованы для разработки опытной установки и проведения укрупненных испытаний схемы комплексной переработки красных шламов.

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 технологические решения задачи, имеющей существенное значение для создания новых природоохранных, энерго- и ресурсосберегающих процессов комплексной переработки природного минерального и техногенного редкометалльного сырья, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие 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 ученой степени кандидата наук, а её автор, **Хтет Йе Аунг**, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

кандидат химических наук, заведующий технологическим отделом
Федерального государственного бюджетного учреждения
«Всероссийский научно-исследовательский институт
минерального сырья имени Н.М. Федоровского»


Ануфриева Светлана Ивановна

119017, Москва, Старомонетный пер. д. 31

Тел.: +7 (495) 951-74-09

E-mail: anufrieva.05@mail.ru

Собственноручную подпись сотрудника ФГБУ «ВИМС»
Ануфриевой С.И.
удостоверяю:
Помощник генерального директора
ФГБУ «ВИМС» *Шуваев*
«01» июня 2022 г.