




«УТВЕРЖДАЮ»

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА
Уральского отделения Российской академии наук
(ИХТТ УрО РАН)
Первомайская ул., 91,
г. Екатеринбург, 620990
тел. (343) 374-52-19, факс (343) 374-44-95
e-mail: server@ihim.uran.ru

Директор федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
химии твердого тела Уральского
отделения РАН, д.х.н., проф.


М.В. Кузнецов

« 26 » мая 2022 г.

№ 16351

На № _____ от _____

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

Актуальность работы

Возрастающая потребность мировой экономики в алюминии и его сплавах, неизбежно приводит к увеличению мощностей по производству глинозема из бокситовой руды, способствуя росту объемов высоко щелочного отхода – красного шлама (КШ). Не менее значимой остается проблема обращения с уже накопленными запасами красных шламов в шламоотвалах, которые негативно воздействуют на окружающую экосистему и нуждаются в техническом сопровождении для предотвращения утечек подшламовых вод и пылеуноса твердой пульпы с поверхности. Таким образом, задача по разработке эффективных и экономически оправданных подходов переработки этого вида сырья является чрезвычайно актуальной.

В настоящее время общий объем шламоотвалов только в России оценивается в 500-600 млн. т. с ежегодным их приростом еще 5-8 млн. т. Благодаря огромным имеющимся запасам, красные шламы рассматриваются как вторичное полиметаллическое сырье и

источник таких металлов, как железа, алюминия, титана, циркония, скандия и других редких металлов, которые зачастую содержатся в экономически значимых количествах. Комплексный технологический подход к вовлечению в переработку вновь образующихся шламов позволит уже сегодня сократить образование вторичных отходов и в дальнейшем перейти к ликвидации обширных шламовых прудов для превращения всех компонентов в ликвидные продукты, используемые в различных видах промышленности. Стратегическая значимость создания технологии КШ заключается в обеспечении сырьевой базы и развитии отечественной редкоземельной промышленности России.

Несомненно, что техногенное сырье требует новых технических решений, зачастую кардинально отличных от уже существующих технологических схем переработки традиционного минерального сырья. В этом плане тема диссертационной работы Хтет Йе Аунга, направленной на разработку и оптимизацию технологии комплексной переработки КШ с извлечением значительного количества ценных компонентов и решением проблем охраны окружающей среды, является *актуальной*.

Хтет Йе Аунгом предлагаются и обосновываются важные технологические решения, позволяющие повысить глубину и комплексность переработки КШ, в том числе и при сочетании пиро- и гидрометаллургических переделов в составе единой технологической схемы. Новые результаты исследований, полученные в ходе диссертационной работы Хтет Йе Аунга, вносят весомый вклад в развитие процессов энерго- и ресурсосбережения при переработке природного минерального и техногенного сырья, в частности редкометального.

Научная новизна исследования и полученных результатов

По результатам исследований диссертантом впервые выявлено, что карбонизация барботированием углекислым газом пульпы красного шлама в насыщенном растворе карбоната натрия, в том числе и в присутствии NaCl, приводит к частичному разрушению исходных минералов – канкринита и гидрограната кальция и образованию малорастворимого нордстрандита. Присутствие последнего удалось установить только при ускоренном старении твердой фазы путем автоклавной обработки. В целом же показано, что в условиях атмосферной обработки в карбонатный раствор удается перевести значительную часть скандия из твердой фазы при отсутствии существенного изменения ее минералогического состава. Для описания кинетики выщелачивания скандия в системах твердое – жидкость и твердое – жидкость – газ CO₂ обосновано использование уравнения Яндера, определяющего обратно пропорциональную зависимость скорости твердофазового процесса от толщины слоя продукта реакции. Проанализировано влияние

параметров эксперимента (состав растворов выщелачивания, температура, газация CO_2 , перемешивание, УЗ-обработка и др.) на величину константы скорости реакции и рассчитаны кажущиеся энергии активации. Показано, что применение методов интенсификации процессов выщелачивания с течением времени приводит к обратному эффекту со снижения выхода ценного компонента в раствор, обусловленному гидролитическим разложением образовавшихся растворимых комплексов. Вторичное фазообразование подтверждено на индивидуальных и смешанных системах в процессах поликонденсации оксикарбонатных соединений алюминия со скандием, иттрием и иттербием методами РФА и ИК-спектроскопии.

Для подавления потерь во вторичных процессах и повышения степени извлечения скандия и РЗЭ, а также титана и алюминия диссертантом предложено и обосновано введение в реакционную систему ионов комплексообразователей (хлоридных анионов, комплексонов – динатриевая соль ЭДТА и 8-оксихинолин).

Разработаны физико-химические основы кислотной переработки шлака восстановительной плавки и удаления железосодержащей части красного шлама, прослежено влияние состава реакционной смеси на вскрытие минералов в составе этого сырья. По результатам изучения корреляции извлечения РЗЭ, скандия и галлия с выходом макрокомпонентов в растворы минеральных кислот высказано предположение об изоморфном замещении алюминия и железа скандием, галлием и РЗЭ в герцините $(\text{Fe}_{0.807}\text{Al}_{0.193})(\text{Al}_{1.807}\text{Fe}_{0.193})\text{O}_4$, кирштейните CaFeSiO_4 и фазе состава $\text{Ca}_{8.688}\text{Na}_{0.625}(\text{Al}_6\text{O}_{18})$, а титана – цирконием и гафнием в рутиле TiO_2 и перовските CaTiO_3 .

Существенными элементами новизны исследования являются научное обоснование применимости разрабатываемых подходов для селективного извлечения целевого компонента, а также разделения многокомпонентного сырья с использованием различных сред, процессов и оборудования с отработкой параметров и методов интенсификации.

Практическая значимость полученных автором результатов

Разработан способ карбонизационного выщелачивания скандия и РЗЭ из красного шлама, предотвращающий соосаждение гетерополиядерных соединений скандия и РЗЭ с алюминием с извлечением более 45–50% скандия и более 60% среднетяжелых РЗЭ за одну стадию. Значимым результатом исследования является повышение содержания оксида скандия в черновом скандиевом концентрате (ЧСК) с 1,5–2% до 12–15%.

В целях создания комплексной технологии переработки техногенного сырья диссертантом разработаны и обоснованы условия кислотного вскрытия шлака после восстановительной плавки и удаления железосодержащей части красного шлама. При

наиболее оптимальных параметрах кислотной стадии в растворы серной или хлористоводородной кислот достигнуто извлечение более 85% скандия, до 70% суммы РЗЭ, более 90% циркония, до 60% гафния, более 65% галлия и до 20% титана.

Проведенные исследования позволили оптимизировать процесс карбонизационного выщелачивания скандия, РЗЭ, титана и других РЭ и повысить степень извлечения скандия на 10–15%, РЗЭ на 20–30% за одну стадию. При этом достигнуто увеличение содержания железа в железосодержащей части шлама на 5–10%.

Разработана последовательность комплексной переработки красного шлама путем извлечения части алюминия, скандия, РЗЭ, титана и других РЭ в щелочно-карбонатных средах с последующей восстановительной плавкой железосодержащего концентрата и кислотной переработкой шлама с доизвлечением из него скандия, РЗЭ, циркония, гафния, галлия и титана. Общее извлечение ценных компонентов 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%.

Основное содержание работы

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 работы, сформулированы ее цель, научная новизна и практическая значимость, 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 способы их комплексной переработки.

Во **второй главе** приведены исходные вещества, реактивы и их основные характеристики, установки и оборудование для выполнения экспериментов, методики выполнения работ и используемые методы физико-химического анализа.

В **третьей главе** представлены результаты по влиянию температуры, концентрации реагентов, продолжительности, рН растворов, подачи газообразного CO₂, присутствия комплексообразователя и его природы, использования физических методов

интенсификации процессов выщелачивания скандия, РЗЭ, титана, циркония и других металлов из КШ в двухфазных системах твердое – жидкость, и в трехфазных системах твердое – жидкость – газ CO_2 . Для экспериментальных кинетических кривых выщелачивания скандия в карбонатных средах проведено математическое описание с применением уравнения Яндера, рассчитаны значения кажущейся энергии активации процесса. Показано, что снижение извлечения скандия из красного шлама связано со вторичным осадкообразованием в результате гидролитической полимеризации соединений скандия в присутствии алюминия. Результаты изучения гидролитической полимеризации карбонатно-щелочных растворов, содержащих алюминий, скандий, иттрий и иттербий, в гидротермальных условиях позволили доказать механизм отрицательного воздействия продолжительного барботажа CO_2 . Также представлены и обоснованы результаты исследований по выщелачиванию алюминия и кремния из КШ в присутствии фторида натрия.

В **четвертой главе** представлены результаты по кислотному выщелачиванию скандия, алюминия, кальция, железа, титана, редких и редкоземельных металлов из шлама, полученного в процессе восстановительной плавки красного шлама после его карбонатной обработки, и продукта спекания шлама с содой.

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

Заключение содержит основные результаты диссертационной работы и выводы.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. В обобщенных данных по извлечению скандия приведены результаты только отечественных работ. Известно ли применение этого подхода для переработки красных шламов с извлечением скандия и РЗЭ за рубежом?
2. Можно ли при использовании корректировки величины рН раствора $2\text{M Na}_2\text{CO}_3$ путем барботирования газом CO_2 утверждать, что процесс выщелачивания идет в карбонатной среде? Каков состав реакционной смеси по содержанию карбонат и гидрокарбонат ионов через 120 мин процесса выщелачивания, когда достигается максимальное извлечение скандия в раствор? Какие реакции приводят к корректировке величины рН?
3. Возможно ли образование полианионных (гетеро) комплексов металлов? Определяет ли устойчивость этих комплексов среда растворителя (карбонатная, карбонатно-

гидрокарбонатная, карбонатно-хлоридная), в том числе образование аква-комплексов? С чем в большей степени связано увеличение степени извлечения металлов?

4. При температурах выше 60°C происходит разложение карбоната аммония в растворах с выделением как аммиака, так и CO₂. Дополнительное введение CO₂ не будет достаточным для поддержания исходного состава раствора. С чем может быть связано увеличение при 70°C извлечения Sc (рис. 61) и циркония и гафния (рис. 62), поскольку ранее при газации водной пульпы схожих результатов не было достигнуто?
5. Достаточно высокая ошибка количественного определения фазового состава исходного и обработанного шлама, указанная в подписи к таблице 4 и составляющая 10%, вызывает вопрос относительно присутствия фаз с содержанием менее 10%. Каким образом можно повысить точность определения минералов в подобных объектах?
6. Оказывают ли влияние органические реагенты и механическое, ультразвуковое и др. воздействия на седиментационные свойства карбонизированного красного шлама и условия его отделения от скандийсодержащего раствора?
7. В качестве замечания хотелось бы отметить:
 - отсутствие части вводимых обозначений;
 - значительная часть СЭМ изображений с визуализацией анализируемых участков и точек подписаны как «ЭДС образцов»;
 - имеют место незначительные опечатки, пунктуационные ошибки в тексте диссертации, такие как «...тетраэдрических SiO₂²⁻ групп...» на стр. 66 и др.

Сделанные замечания носят частный уточняющий характер и не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы, выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне. **Достоверность** полученных Хтет Йе Аунгом результатов и обоснованность выводов, не вызывает сомнений. При выполнении исследований соискатель использовал сертифицированное оборудование и методики, соответствующих современному научному уровню. Результаты исследований, основные положения и выводы результатов подтверждаются использованием оригинальных методик ведения эксперимента. Основные выводы диссертации обоснованы и логично вытекают из содержания работы.

Полученные оригинальные результаты экспериментальных исследований могут быть рекомендованы для дальнейшего изучения и внедрения в научных и образовательных организациях – ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский университет «Горный», Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», ФГАОУ ВО УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, институтах

Российской академии наук, а также на предприятиях ОК «РУСАЛ» и ООО «ЛИТ», КГ «Скайград», АО «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ», АО «Гиредмет» ГНЦ РФ и др.

Достоинством диссертационной работы является ее практический характер, а полученные результаты работы могут быть использованы для разработки опытной установки и проведения укрупненных испытаний предложенной технологии 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».

Рассмотрение диссертационной работы по существу позволяет сделать заключение, что диссертация Хтет Йе Аунга представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные технологические решения задач «зеленой химии» и расширения сырьевой базы стратегически важных металлов при создании новых природоохранных, энерго- и ресурсосберегающих процессов комплексной переработки природного минерального и техногенного редкометального сырья, имеющих существенное значение для промышленности редких, цветных и черных металлов и ядерной отрасли России.

В заключение можно сказать, что рассмотренная диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне; по актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о присуждении ученых 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.

Диссертационная работа и автореферат Хтет Йе Аунга обсуждены, отзыв рассмотрен и одобрен на объединенном заседании научного семинара лаборатории гетерогенных процессов и лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии твердого тела УрО РАН (ИХТТ УрО РАН) (Протокол №5 от 26 мая 2022 г.).

Отзыв подготовлен ведущим научным сотрудником лаборатории гетерогенных процессов федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, кандидатом химических наук Пасечник Лилией Александровной.

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник
лаборатории гетерогенных процессов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт химии твердого тела
Уральского отделения Российской академии наук
(ИХТТ УрО РАН)

Пасечник Лилия Александровна

620108, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91
Телефон: +7 (343) 362-31-08
e-mail: pasechnik@ihim.uran.ru

Подписи Пасечник Л.А. удостоверяю,

Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН,
к.х.н.

Е.А. Богданова

