

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Хтет Йе Аунг на тему

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

Красный шлам (КШ) является складированным отходом производства глинозёма при его переработке методами Байера и Байер–спекание. В настоящее время в мире накоплено около 4 млрд тонн красных шламов (КШ) и их количество увеличивается с каждым годом на 120–150 млн. тонн. КШ содержат в своем составе гидратные щелочи (до 10-15 мас. %), оксиды железа (до 55 мас. %), кремния (до 20 мас. %), алюминия (до 15 мас. %) и кальция (до 20 мас. %), а также редкие и рассеянные элементы. С одной стороны они являются особо опасными отходами, требующими существенных капитальных затрат на хранение, а с другой стороны – ценным сырьём.

До настоящего времени КШ сбрасываются на шламовые пруды, занимая большие площади земельных угодий и создавая значительные проблемы по охране окружающей среды от загрязнений токсичными компонентами шламов. Поэтому утилизация отходов КШ представляется актуальной природно-ресурсной, природоохранительной, геоэкологической, технологической и экономической задачей.

Несмотря на то, что было проведено много исследований по переработке и утилизации КШ, однако на сегодняшний день в России эта проблема не решена.

В РХТУ имени Д. И. Менделеева ранее была разработана технологическая схема комплексной переработки КШ с извлечением алюминия, скандия, части РЗЭ методом карбонатно-щелочного выщелачивания. Экспериментально обоснованы начальные стадии комплексной переработки КШ с извлечением алюминия, скандия и химического обогащения железосодержащей части КШ до 50–55% по железу.

В представленной к защите работе проводятся результаты по научному обоснованию разработанного метода, разработка заключительных стадий комплексной переработки КШ, включающих дополнительно извлечение железа и переработку металлургического шлака для доизвлечения скандия, РЗЭ, титана, циркония и других редких элементов.

### **Научная новизна работы:**

1. Установлено, что при карбонизации КШ углекислым газом протекает ряд химических превращений, связанных с переходом минерального состава отходов из одного фазового состояния в другое, сопровождающее высвобождение 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  $\text{CO}_2$ , 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 рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии доказано образование смешанных гетерополиядерных соединений алюминия со скандием.

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

5. Методами РФА, СЭМ-ЭДС и ИСП-МС установлен минеральный состав шлака. Высказано предположение об изоморфном замещении алюминия и железа скандием, галлием и РЗЭ в герцините и кирштейните, 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.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

1. 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.

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

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

4. 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 и завершающие стадии комплексной переработки КШ после восстановительной плавки железосодержащего концентрата. 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%.

Полученные практические результаты могут быть использованы для проведения укрупненных испытаний предложенной технологии и для разработки новых энерго- и ресурсосберегающих методов комплексной переработки природного минерального и техногенного сырья, содержащего редкие металлы.

В материалах диссертации содержится много исследований, касающихся установления состава исходных КШ, нерастворимых остатков после выщелачивания, а также концентратов скандия и РЗМ после их извлечения из КШ методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), рентгенофазового анализ (РФА), рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА), атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСПМС).

#### **По материалам исследования имеются следующие замечания:**

1 На стр. 5 и 7 (рис. 5) говорится, что корректировка pH 2,0M раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с 10,5 до pH ~ 10 при газовой карбонизации суспензии КШ (для всех изученных систем – барботажа  $\text{CO}_2$  при расходе 0,9 л/мин в течение 20 мин), позволяет значительно

интенсифицировать процесс и повысить  $\alpha(\text{Sc})$  за одну ступень 6 до 40–45%, а за три ступени до 57–58%. Следует заметить, что держать pH в промышленном аппарате в интервале около 10,0-10,5 при температуре 70-75 град С нереально, но и указанного эффекта повышения извлечения скандия не видно (рис. 5). Вероятно, что здесь играет роль время контакта фаз на выщелачивании, а не pH.

2 Использование для повышения степени извлечения скандия и РЗМ комплексонов трилон Б и 8-оксихинолина приведет во-первых, к значительному удорожанию готовой продукции; во вторых, переработка комплексонов скандия и РЗМ с трилоном Б и особенно с 8-оксихинолином будет затруднена в связи с их высокой прочностью. Поэтому хотелось бы увидеть предложения по дальнейшей переработке таких комплексонов, а также оценить вклад стоимости комплексонов на себестоимость готовой продукции.

В целом диссертация Хтет Йе Аунг представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные технологические решения задачи переработки техногенных отходов, имеющей существенное значение для экологии страны. По актуальности, новизне, объему исследований и практической значимости диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов и 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 химических наук, а ее автор – Хтет Йе Аунг – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Зам. генерального директора по науке общества с ограниченной ответственностью «Лаборатория Инновационных Технологий» (ООО «ЛИТ» ГК «Скайград»), кандидат технических наук, Галиева Жанетта Николаевна \_\_\_\_\_ Ф.И.О.

(подпись, дата) 20.05.2022 г.

Адрес организации: 141090, Московская область, город Королев, микрорайон Юбилейный, Пионерская улица, дом 1/4, помещение XXXIX комната № 13

Тел.: +7 (926)-076-04-83

E-mail: zgalieva@gmail.com

Подпись Галиевой Жанетты Николаевны удостоверяю:

Генеральный директор ООО «ЛИТ» \_\_\_\_\_

Солодовников А.В.

30 мая 2022 г.

