

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

диссертационного совета 24.1.078.03 (Д 002.060.03)
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института
металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук (ИМЕТ РАН) по диссертации
Зиновеева Дмитрия Викторовича на соискание ученой
степени кандидата технических наук

аттестационное дело №_2-23

Решение диссертационного совета от 12.10.2023 протокол № 6-23

О присуждении Зиновееву Дмитрию Викторовичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация Зиновеева ДВ. на тему «Физико-химические основы процессов переработки красных шламов по схеме твердофазное восстановление солянокислотное выщелачивание» в виде рукописи по специальности 26.2. (05.16.02) — «Металлургия черных, цветных и редких металлов» принята к защите 3 августа 2023 года, протокол № 5-23 диссертационным советом 24.1.078.03 (Д 002.060.03) на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук по адресу: 1 19334, г. Москва, Ленинский проспект, д.49.

Соискатель, Зиновеев Дмитрий Викторович, 1988 года рождения, в 2010 году окончил Московский государственный институт стали и сплавов по специальности «Металлургия черных металлов». В настоящее время является младшим научным сотрудником лаборатории № 1 «Проблем переработки комплексных руд им. академика И. П. Бардина» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук. В 2019 году начал работу над диссертацией, как соискатель в ИМЕТ РАН по специальности 26.2. (05.16.02) — «Металлургия черных, цветных и редких металлов».

Диссертация выполнена в лаборатории № 3 «Физико-химии и технологии переработки железорудного сырья» под руководством ведущего научного сотрудника, к.т.н., Дюбанова Валерия Григорьевича ИМЕТ РАН.

Научный руководитель: ведущий научный сотрудник лаборатории №1 ИМЕТ РАН, кандидат технических наук, Лобанов Валерий Григорьевич.

Официальные оппоненты:

Шешуков Олег Юрьевич, гражданство РФ, доктор технических наук, профессор, Директор Института новых материалов и технологий УрФУ, адрес: 620002 Екатеринбург, ул. Мира, дом 19; e-mail: o.j.sheshukov@urfu.ru

Сабирзянов Наиль Аделевич - доктор технических наук, заведующий лаборатории Химии гетерогенных процессов. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ Уро РАН). Адрес: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91, E-mail:

Sabirzyanov_at_ihim.uran.ru дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем комплексного освоения недр имени академика М. В. Мельникова** Российской академии наук, 1 11020, г. Москва, Крюковский туп., ДА. В своем положительном заключении о диссертации, составленным и подписанным главным научным сотрудником, заведующим лабораторией «Комплексной переработки нетрадиционного минерального сырья», доктором технических наук, действительным членом академии горных наук Анатолием Афанасьевичем Лавриненко и старшим научным сотрудником той же лаборатории кандидатом технических наук Ириной Валерьевной Куниловой и утвержденный директором ИПКОН РАН, академиком РАН, профессором, доктором технических наук Захаровым Валерием Николаевичем указала, что диссертационная работа по актуальности темы, научной новизне, практической значимости, содержанию и объему проведенных исследований отвечает требованиям "Положения о присуждении ученых степеней" ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Ведущая организация делает соискателю следующие замечания:

1. Название диссертации "Физико-химические основы процессов..." даёт повод более широко трактовать содержание диссертации, чем указано в целях работы. Было бы правильнее назвать работу «Развитие физико-химических основ и разработка процессов...».

2. Чем обоснован выбор метода извлечения железа путем твердофазного восстановления и какие его преимущества по сравнению с восстановительной плавкой.

3. Не обоснован выбор соляной кислоты для выщелачивания хвостов магнитной сепарации, учитывая её высокую летучесть и коррозионную активность.

4. При моделировании в программе FactSage использовали состав шлама, состоящий только из трех оксидов CaO, Al₂O₃ и SiO₂ и не учтены оксиды титана, железа и

других элементов. Ясно, что их учет целесообразен для получения более точных результатов моделирования.

5. Техничко-экономическое обоснование разработанной схемы проведено с использованием расчета выручки, а не прибыли, что, с учётом полученной небольшой величины выручки, не даёт ясного понимания экономического эффекта. Диссертанту следовало бы использовать в качестве основных показателей экономической эффективности инженерных решений чистую прибыль и дисконтированный срок окупаемости.

6. В работе не проведены укрупненные лабораторные испытания разработанной технологии, что не позволяет более полно оценить её эффективность.

7. На стр. 15 диссертации не приведены ссылки на литературные источники описываемых форм нахождения скандия в красных шламах.

8. В пункте 2.3 диссертации (стр.53) указано, что смесь содержит 100% красного шлама и 18% Na_2SO_4 , что, очевидно, является ошибкой.

9. Литературный обзор занимает существенную часть диссертации. Было бы целесообразно сократить эту часть.

10. В автореферате не указан заголовок Главы 6 диссертации, что затрудняет восприятие структуры работы. Вместо фразы «Заключение» автор привел оригинальные «Общие выводы по диссертационной работе» в диссертации и «Основные выводы» в автореферате.

Ведущая организация отмечает, что сделанные замечания не снижают положительной оценки диссертации.

Официальными оппонентами были сделаны следующие замечания:

д.т.н., профессором Шешуковым Олегом Юрьевичем:

1. Очень большой раздел «Состояние и перспективы переработки красных шламов» (литературный обзор) 38 стр., при общем объеме 146 стр. При этом практически идет перечисление методов переработки КШ без критического анализа, поэтому скудно выглядят задачи и цели дальнейшего исследования — 3 констатирующих пункта.

2. В автореферате не выделена в отдельное описание 6 глава.

3. Как уже отмечалось, во второй главе описаны материалы и методика исследований, но нет обоснования на каком основании выбраны материалы и методики исследований. Думаю, в этом случае, как раз можно было сослаться на материалы, приведенные в литературном обзоре. Поэтому после главы и нет выводов.

4. Касается 3 главы. Технологической особенностью восстановительного обжига является одновременное восстановление оксидов железа и управление фазовым составом силикатной части продуктов обжига (патент РФ № 2525394 Способ переработки оксидных железосодержащих материалов). Такой подход позволяет в процессе восстановительного обжига сформировать отдельно силикатные и отдельно железосодержащие фазы, что облегчает последующее механическое разделение продуктов обжига. В главе же указывается, что соединения железа красного шлама могут быть восстановлены углем при температурах в интервале 1000-1200 °С; и в дальнейшем отделены методом магнитной сепарации.

5. Автор работы указывает, что после карботермического восстановления красного шлама в течение 60 минут при температуре 1300 °С методом мокрой магнитной сепарации был получен железный концентрат со степенью извлечения 96 % и содержанием железа 90-94 %. Добавка сульфата натрия позволяет снизить температуру восстановления до 1150 °С с получением железного концентрата со степенью извлечения 92 % и содержанием железа 76-94 %. По моему мнению, действительно Na позволит отделить кислотную (силикатную) часть от Fe (что автор не рассматривает), а вот сульфатная часть явно вредна для железосодержащего концентрата. Автор и сам отмечает: «Показано, что концентрат, полученный с использованием сульфата натрия в качестве добавки, содержит значительное количество серы и фосфора. Поэтому, он может быть использован только в качестве шихтового материала при выплавке определенных марок сталей, например автоматных, в которых может содержаться до 0,35-0,4 % S и 0,15% P или применяться для производства порошков железа. Железный концентрат, полученный без добавок, может быть использован в качестве компонента шихты при производстве стали в конвертере с получением высокофосфористых шлаков пригодных для применения в сельском хозяйстве». Желательно, пояснить данный вопрос.

6. В 4 главе получены выводы, которые обесценивают результаты, полученные в 3 главе, а именно указано: Оптимальными для гидрOMETаллургической переработки являются хвосты магнитной сепарации, полученные путем карботермического восстановления красного шлама без добавок при следующих условиях выщелачивания: температура — 180 °С, время 60 минут, Т:Ж 1:11. Обработка хвостов при этих условиях позволяет переводить в раствор до 90 % Al, 91 % Sc и более 80 % других РЗЭ, а также получать твердые остатки с содержанием более 20 %TiO₂ и 50 %SiO₂. Желательно дать пояснения.

7. Для всех предыдущих разделов есть одно замечание — указаны только коэффициенты извлечения компонентов, но нет расходных коэффициентов, что не позволяет оценить эффективность предлагаемых процессов.

8. На основе проведенных исследований была разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки красных шламов. Указаны, но не везде

расходные коэффициенты, что сразу нивелирует эффективность схемы. Кроме этого, не учтено, сколько воды расходуется на создание растворов и промывки, что наверняка сведет указанную эффективность к нулю или к убытку.

9. Самое главное замечание — в работе не приведено ни одного акта внедрения или испытания предлагаемых решений, а работа представлена на соискание степени кандидата технических наук.

доктором технических наук, Сабирзяновым Наилем Аделевичем:

1. В тексте встречаются опечатки, текстуальные и смысловые ошибки. Так, например, в п.2.3 Главы 2 (стр. 53) указана смесь, состоящая из 100% красного шлама и 18% Na_2SO_4 .

2. В чем недостаток щелочных методов вскрытия КШ?

3. В модельном составе КШ (стр. 59) отсутствуют гидроалюмосиликаты Na , составляющие его существенную часть.

4. В п.3.2. Главы 3 представлена диаграмма состояния КШ — Na_2O . Каким образом данные этой диаграммы обосновывают выводы о выделении отсутствующих в ней железосодержащих фаз?

5. Какое влияние оказывают реакции (13) — (15) (стр. 65-66) на процесс восстановления железа?

6. Из вывода 3 Главы 3 следует, что добавка сульфата натрия снижает температуру восстановления железа с 1300 до 1150 °С, но одновременно ухудшает качество железного концентрата. Оправдан ли такой выигрыш по температуре?

7. Сопоставление графиков зависимости извлечения макро- и микрокомпонентов от температуры (рис. 37-40 в Главе 4) свидетельствует больше о влиянии концентрации HCl , нежели о роли температуры. Также из сопоставления рис. 47 48 представляется, что концентрации HCl является более значимым фактором, нежели время выщелачивания и соотношение Т:Ж. Вообще говоря, при проведении таких многофакторных экспериментов для учета влияния различных переменных следовало бы прибегать к методам планирования эксперимента и регрессионному анализу.

8. Предложенная автором принципиальная технологическая схема комплексной переработки КШ (рис. 65), к сожалению, не сопровождается расчетом материального баланса. Представлены только ориентировочные количества ожидаемых товарных продуктов.

9. Какие твердые и жидкие отходы, в каких количествах образуются в предлагаемой технологической схеме и куда планируется их направлять?

10. В предлагаемой схеме не представлено ТЭО получения черного глинозема из гексагидрата хлорида алюминия. Какова себестоимость такого глинозема, материальные и энергетические затраты на его производство?

11. Каким образом предполагается доведение черного (91 %) концентрата скандия до товарной кондиции?

Официальные оппоненты отмечают, что приведенные замечания являются дискуссионными и не снижают положительную оценку и высокую значимость выполненных исследований.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетенцией, наличием публикаций и достижений в области переработки минерального и техногенного сырья и способностью определить научную и практическую значимость представленной диссертационной работы.

На автореферат поступило 12 отзывов. Все отзывы положительные, во всех имеются замечания и рекомендации:

Отзыв №1 ведущего научного сотрудника, заведующего лабораторией, «Пирометаллургии цветных металлов» ИМЕТ Уро РАН кандидата технических наук, **Тюшнякова Станислава Николаевича** и ведущего научного сотрудника лаборатории «Редких тугоплавких металлов», руководителя научного отдела цветной металлургии, кандидата технических наук **Удоевой Людмилы Юрьевны**.

1. Каким образом добавка сульфата натрия может увеличить скорость реакции БеллаБудуара с образованием СО, т. е. каков механизм влияния Na_2SO_4 на скорость образования СО по указанной реакции?

2. Добавлением сульфата натрия приводит к укрупнению зерна металлической фазы (рис. 3). Автор называет этот процесс то агломерацией (п. 2 «Научной новизны»), то агрегацией (с. 11). Какова все-таки природа связи частиц в растущем зерне — физическое взаимодействие (агломерат) или химическая связь (агрегат)?

3. На рис. 8 приведены зависимости влияния сульфата натрия только на степень извлечения железа в концентрат, но нет данных о выходе магнитной фракции важном показателе процесса сепарации. Существует ли непосредственная связь результатов сепарации с добавлением сульфата натрия или увеличение показателей магнитной сепарации продукта восстановления КШ является следствием увеличения степени восстановления железа и размеров зерна металла предшествующей стадии — карботермического восстановления?

4. На принципиальной технологической схеме (рис. 29) не показано введение в шихту восстановительного обжига КШ добавки Na_2SO_4 . В связи с этим неясно, по какой схеме (с добавкой или без) получены результаты переработки солянокислого раствор и твердого остатка выщелачивания до товарной продукции — титанового и скандиевого концентратов, черного глинозема и белой сажи?

Отзыв №2 главного научного сотрудника Лаборатории химии соединений редкоземельных элементов, Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела УРО РАН (ИХТТ УРО РАН) доктора химических наук, членкорреспондента РАН **Бамбурова Виталия Григорьевича**.

1. Каковы перспективы утилизации возгонов при карботермическом восстановлении в присутствии сульфата натрия?

2. В автореферате не приведены данные термодинамического моделирования, хотя в методах заявлены программное обеспечение HSC Chemistry 9.9 и FactSage 8.0. Какие процессы были проанализированы?

3. Какое давление было при солянокислом выщелачивании магнитных хвостов?

Отзыв №3 ведущего научного сотрудника ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина» **Кац Якова Львовича**.

1. На с. 11 рис.7 не обозначены единицы измерения содержания железа в концентрате (94 %масс.)

2. На рис. 12 в табл. 1 указан химический состав полученного железного концентрата, однако, в таблице не приведено содержание железа металлического и FeO, хотя на с. 7 указано, что содержание железа металлического определяли титриметрическим методом. Не приведены значения содержания остальных элементов (примесей) в концентрате. В ходе дальнейших исследований хвостов обогащения содержание примесей приводится.

3. На с. 12 в табл. 2 приведён химический состав хвостов обогащения, но в тексте он сравнивается с исходными шламами. Удобнее было бы привести химический состав шлама в этой таблице, т.к. содержание алюминия, титана и скандия в шламах в автореферате не приведено.

4. На с. 13 рис. 9, с. 14 рис. 12, с. 16 рис. 15, с. 17 рис. 18, с. 20 рис. 23, с. 22 рис. 28 приведены дифрактограммы хвостов обогащения и продуктов их переработки, однако, численные значения содержания фаз (данные количественного анализа) не представлены. Это затрудняет интерпретацию результатов, тем более, когда речь идёт о сопоставлении содержания фаз в разных образцах. Данные по рентгенофазовому анализу полученного железного концентрата вовсе не представлены.

5. В автореферате не указаны способы регенерации соляной кислоты и щелочи в технологической схеме переработки.

6. Не приведён материальный баланс технологии переработки красных шламов, в т. ч. интересен вопрос, сколько и каких отходов образуется, сколько затрачивается воды,

каким способом предполагается её очищать, особенно при выщелачивании хвостов обогащения?

Отзыв №4 профессора кафедры металлургии и химической технологии ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г. И. Носова» доктора физ.-мат. наук **Смирнова Андрея Николаевича**.

1. На стр.9 утверждается, что относительно добавки 13,6594 Na₂S₂O₄, «...дальнейшее увеличение количества добавки нецелесообразно». Из представленных на рисунках 3 и 4 данных, на которые ссылается автор, это не очевидно.

2. На стр. 19 говорится от том, что «...полученный ГХА содержит некоторое количество NaCl...», хотя в таблице 7, где представлен химический состав ГХА, данные по Na отсутствуют.

3. На стр. 23 приведена принципиальная технологическая схема комплексной переработки красных шламов, где указано значение индукции магнитного поля 0,25 Тл при проведении мокрой магнитной сепарации. На стр. 80 диссертации утверждается что «...мокрый способ магнитной сепарации более эффективен для извлечения железа, чем сухой», а на рис.32, указано, что сопоставление параметров сухой и мокрой сепарации было проведено при индукции магнитного поля 0,35 Тл? Тем более, что на стр. 81 диссертации говорится о том, что «нецелесообразно увеличивать значение магнитной индукции выше 0,2 Тл.».

4. Чем объясняется выбор величины индукции магнитного поля 0,25 Тл при проведении мокрой магнитной сепарации, если, как следует из данных, приведенных на рис. 33 (стр. 81 диссертации), содержание и степень извлечения железа выше при величине индукции в интервале 0, 1 —0,15 Тл?

Отзыв №5 доцента кафедры общей и физической химии, Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», кандидата технических наук **Сергеева Василия Валерьевича**.

1. Предлагаемая технологическая схема является скорее оборотной, чем замкнутой. При получении скандиевого концентрата на экстракционной стадии образуются промывная кислота и рафинат, также содержащие ценные компоненты, включая другие РЗМ. Из текста непонятно изучалась ли возможность получения ценных элементов из данных растворов с последующим возвратом очищенных растворов в оборотную схему предлагаемых технических решений.

2. При повышении температуры возрастает скорость восстановления железа. При этом на рис. 16 наблюдается обратная зависимость при температурах 1000 и 1050 °С. Возможно целесообразней было бы использовать аппроксимационные кривые для описания

зависимостей, учитывая погрешности после проверки на сходимость и воспроизводимость полученных данных

3. Из текста непонятно как сильно изменяется эффективность выщелачивания при снижении концентрации соляной кислоты (менее 10%).

Отзыв №6 доцента кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д. И. Менделеева», кандидата технических наук **Кузина Евгения Николаевича**.

1. В работе присутствует незначительное количество опечаток и не совсем верных с точки зрения экологии терминов (например, выбросы для жидких продуктов).

2. Из текста автореферата не до конца понятно универсальна ли предлагаемая технологическая схема и какие проблемы могут возникнуть при изменении состава красного шлама у других предприятий?

3. С точки зрения экологии прокатка и передел хлорида алюминия в гиббсит несколько снизит экономический эффект. Не рентабельнее ли продавать хлорид алюминия в качестве коагулянта?

4. Из текста автореферата не ясно какие есть экологические аспекты и предлагаемой технологии? Сточные воды? Отходы? Выбросы??

Отзыв № 7 ведущего научного сотрудника НИЛ «Химической термодинамики» кафедры физической химии Химического факультета МГУ им. МВ. Ломоносова кандидата технических наук **Чевекина Владимира Викторовича**.

1. В работе приводятся данные результатов термодинамического моделирования, но в тексте автореферата автор не указал, как проводили моделирование, какие допущения были сделаны и какие основные модели были использованы в процессе моделирования;

2. На рисунке 1 автореферата представлено влияние времени и температуры на степень восстановления КШ без добавок и с добавкой 13,65% Na_2S_0_4 . В тексте автореферата указано: «что добавка сульфата натрия и повышение температуры положительно влияют на скорость восстановления железа и при добавке 13,65 % Na_2S_0_4 основное количество железа может быть восстановлено за 15 минут, в то время как без добавок необходимо затратить на процесс восстановления 30 минут». Из графика рисунка 1а, однозначно сделать вывод, что на процесс восстановления затрачивается 30 минут нельзя, так как процесс не вышел на установившуюся стадию течения, как на рисунке 1б;

3. На рисунках 1, 5, 7 и др. текста автореферата отсутствуют доверительные интервалы, что затрудняет понимание значимости полученных результатов;

Отзыв №8 заведующего кафедрой металлургии и металловедения им. СП. Угаровой Старооскольского технологического института им. А.А. Угарова (филиала) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», доктора технических наук, доцента **Кожухова Алексея Александровича** и профессора той же кафедры, доктора технических наук **Семина Александра Евгеньевича**.

1. На каждой технологической стадии получают определенные «отходы». Полезно было бы более подробно оценить их количество и их дальнейшее назначение.

2. Очевидно, в диссертационной работе приведены какие-то материалы в виде актов, отзывов, отражающих практическую значимость представленных данных. В автореферате приведены в основном выводы самого диссертанта.

Отзыв №9 проректора по науке и инновациям НИТУ МИСиС, профессора, доктора технических наук **Филонова Михаила Рудольфовича**.

1. В первом выводе было бы логично привести значения констант скоростей для оценки эффективности применения добавок сульфата натрия.

2. На рис. 8 представлены графики степени извлечения и содержания железа в концентрате от температуры. В автореферате нет объяснения, чем обусловлен минимум на графике при температуре 1250 °С. Также непонятно, как содержание железа в концентрате может зависеть от температуры обработки.

Отзыв №10 советника директора ОИВТ РАН по физико-техническим проблемам энергетики, главный научный сотрудник, доктор технических наук **Попеля Олега Сергеевича**.

1. В тексте автореферата имеются грамматические ошибки

2. Не указано почему в качестве восстановителя использовали длиннопламенный уголь.

3. С чем связано резкое увеличение размеров зерен железа при 1250 °С в образце без добавок?

4. Почему в качестве выщелачивающего агента выбрана соляная кислота?

5. В автореферате (стр. 17) указано, что твердый остаток после получения белой сажи можно использовать для получения титана. Однако содержание оксида титана в нем составляет только 41,6%. Необходимо уточнить этот вопрос.

Отзыв №11 профессора кафедры металлургии цветных металлов ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» доктора технических наук **Логиновой Ирины Викторовны** и доцента той же кафедры кандидата технических наук **Шопперта Андрея Андреевича**.

1. К сожалению, в диссертационной работе четко не представлен выход хвостов магнитной сепарации в процентах от исходного перерабатываемого сырья, и не понятно во сколько раз сконцентрировались РЗЭ, в частности скандий, если в исходном сырье содержание его было всего 40 г/т?

2. Какого влияние повышенного содержания щелочи в красном шламе на показатели карботермического восстановления железа? Какова скорость охлаждения продукта и зависимость поведения образования геленита при этом?

3. Что представляет собой соединение $5Al_2O_3 \cdot nH_2O$? Гидроксидные формы при столь высокой температуре восстановления маловероятны.

Отзыв №12 главного научного сотрудника научно-исследовательской лаборатории «Водородные технологии в металлургии» ФГОУ ВО Южно-Уральский Государственный университет, доктора технических наук, профессора **Рощина Василия Ефимовича**.

Необходимо отметить, что предложенный метод формирования более крупных металлических частиц при восстановлении железа путём введения в шихту значительного количества (13,65 %) сульфата натрия вряд ли может быть реализован в промышленных масштабах. Во-первых, потому что в известных металлургических агрегатах технически весьма сложно реализовать пограничный твёрдофазно-жидкофазный процесс, а во-вторых, вследствие появления новых экологических проблем, связанных с выделением в газовую фазу сернистых соединений.

Кроме того, в автореферате недостаточно чётко представлены и научные предпосылки образования более крупных частиц восстановленного железа в результате введения добавок сульфата натрия. При описании этого процесса диссертант использует различные термины: «рост», «укрупнение», «рекристаллизация». Под укрупнением частиц обычно понимают их коалесценцию или коагуляцию, но эти процессы вряд ли возможны в граничной области твёрдой и жидкой фаз. Рекристаллизация предполагает растворение и повторное выделение частиц металла, что также невозможно в условиях эксперимента. В восстановительных условиях металлическое железо не может раствориться в оксидной фазе, поскольку растворение привело бы к нарушению баланса электронов между оксидной и металлической фазами — в результате растворения в оксидной фазе появились бы лишние «свободные» электроны. Непонятны представления автора и о диффузионном росте частиц. Так, на стр. 11

написано: «Механизм действия сульфата натрия на ускорение роста зёрен железа заключается в увеличении количества жидкой фазы, а также образовании легкоплавкой эвтектики FeS (кстати, эвтектика — это не химическое соединение FeS, а механическая смесь Fe-FeS) по границам восстановленного железа, что ускоряет диффузию частиц железа и их агрегацию». Диффундировать могут катионы железа к частицам железа и анионы кислорода от поверхности частиц, но не частицы железа. А на стр. 8 содержится утверждение: «Добавление Na₂S₀₄ может увеличить скорость образования СО по реакции Будуара-Белла и уменьшить диффузию ионов кислорода через реакционный слой из-за образования FeS, тем самым повышая скорость восстановления железа». Но ведь чтобы восстановление шло с большей скоростью, надо не замедлять, а ускорять отвод ионов кислорода через реакционный слой.

Следует также отметить чрезмерно большой размер автореферата.

На все критические замечания даны исчерпывающие и подробные ответы (см. стенограмму).

Соискатель имеет 22 печатные работы по теме диссертационной работы, в том числе опубликовано 10 статей в журналах входящих в базы данных WoS/Scopus. Опубликованные работы в достаточной степени отражают содержание диссертации.

Наиболее значимые публикации по теме диссертационной работы:

1. Zinoveev, D., Pasechnik, L., Fedotov, M., Dyubanov, V., Grudinsky, P., Alpatov, A. Extraction of Valuable Elements from Red Mud with a Focus on Using Liquid Media—A Review // Recycling. 2021. V. 6. 38. <https://doi.org/10.3390/recycling6020038>.

2. Zinoveev, D.; Pasechnik, L.; Grudinsky, P.; Yurtaeva, A.; Dyubanov, V. kinetics and Mechanism of Red Mud Carbothermic Reduction and Reduced Iron Grain Growth: An Influence of Sodium Sulfate. Crystals 2023, 13, 1. [https://doi.org/10.3390/cryst1301\(\)00](https://doi.org/10.3390/cryst1301()00)

3. Zinoveev D.V., Grudinskii P.I., Dyubanov V.G., Kovalenko L.V., Leont'ev L.I. Global recycling experience of red mud - a review. Part I: pyrometallurgical methods. // Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2018. V. 61. P. 843-858. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-11-843-858>.

4. Zinoveev D., Grudinsky P., Zhiltsova E., Grigoreva D., Volkov A., Dyubanov V., Petelin A. Research on High-Pressure Hydrochloric Acid Leaching of Scandium, Aluminum and Other Valuable Components from the Non-Magnetic Tailings Obtained from Red Mud after Iron Removal // Metals. 2021. V. 11. 469. <https://doi.org/10.3390/met11030469>

5. Zinoveev D.V., Grudinsky P.I., Zakunov A.S., Semenov A.F., Panova M.O., Valeev D.V., Kondratiev A.K., Dyubanov V.G., Petelin A.L. Influence of Na₂CO₃ and K₂CO₃ addition on iron grain growth during carbothermic reduction of red mud // Metals. 2019. V. 9. No. 12. 1313. <https://doi.org/10.3390/met9121313>

6. Grudinsky P., Zinoveev D, Yurtaeva A., Kondratiev A., Dyubanov V., Petelin A. Iron Recovery from Red Mud Using Carbothermic Roasting with Addition of Alkaline Salts // Journal of Sustainable Metallurgy. 2021. V. 7. P. 858-873. <https://doi.org/10.1007/s40831-021-00400-z>
7. Grudinsky P., Zinoveev D., Pankratov D, Semenov A., Panova M., Kondratiev A., Zakunov A., Dyubanov V., Petelin A. Influence of Sodium Sulfate Addition on Iron Grain Growth during Carbothermic Roasting of Red Mud Samples with Different Basicity // Metals. 2020. V. 10. 1571. <https://doi.org/10.3390/met10121571>
8. П. И. Грудинский, Д. В. Зиновеев, А. Ф. Семенов [и др.] Перспективный метод рециклинга красного шлама на основе карботермического твердофазного восстановления с использованием сульфата натрия // . – 2019. – № 9. – С. 15-21
9. Grudinsky, P.; Pasechnik, Ia.; Yurtaeva, A.; Dyubanov, V.; Zinoveev, D. Recovery of Scandium, Aluminum, Titanium, and Silicon from Iron-Depleted Bauxite Residue into Valuable Products: A Case Study. Crystals 2022, 12, 1578. <https://doi.org/10.3390/cryst12111578>
10. Khanna, R.; Konyukhov, Y.; Zinoveev, D; Jayasankar, K.; Burmistrov, I.; Kravchenko, M.; Mukherjee, P.S. Red Mud as a Secondary Resource of Low-Grade Iron: A Global Perspective. Sustainability 2022, 14, 1258. <https://doi.org/10.3390/su14031258>

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований сделаны следующие выводы:

1. Исследованы основные закономерности твердофазного карботермического восстановления красного шлама в присутствии сульфата натрия. Показано, что железо может быть практически полностью восстановлено при температуре не менее 1150 °С после 30 минут выдержки. Сульфат натрия положительно влияет на этот процесс и при его добавке время восстановления может быть снижено до 20 минут.

2. Исследована кинетика восстановления и роста зерен железа в присутствии сульфат натрия. Показано, что лимитирующей стадией процесса восстановления красного шлама является химическая реакция ($E_a=65,06$ кДж/моль). Добавка сульфата приводит к изменению лимитирующей стадии на комбинацию диффузии газа и химической реакции ($E_a=39,46$ кДж/моль).

3. Установлено положительное влияние сульфата натрия на скорость роста зерен железа в ходе карботермического восстановления и исследована кинетика этого процесса. Получены уравнения для расчета среднего диаметра зерен железа. Исследования фазового состава и микроструктуры восстановленного красного шлама показали, что добавки сульфата

натрия улучшают агрегацию частиц железа за счет снижения температуры появления жидкой фазы и формирования легкоплавкого FeS.

4. Показано, что после карботермического восстановления красного шлама при температуре 1300 °С в течение 60 минут методом мокрой магнитной сепарации может быть получен железный концентрат со степенью извлечения 96 % и содержанием железа 90%. Добавка сульфата натрия позволяет снизить температуру восстановления до 1150 °С с получением железного концентрата со степенью извлечения 92% и содержанием железа 76 %.

5. Исследован процесс солянокислотного выщелачивания хвостов магнитной сепарации. Показано, что при оптимальных условиях выщелачивания хвостов магнитной сепарации полученных без добавок — температуре 180 °С, концентрации кислоты 10 %, соотношении Т:Ж = 1:11 и продолжительности выщелачивания 60 мин, в раствор переходит 90% Al, 91 % Sc и более 80% других РЗЭ, а TiO₂ и SiO₂ концентрируются в твёрдом остатке. Изучены фазовый состав и микроструктура остатков выщелачивания, показано что алюминий частично находится в нем виде труднорастворимой магниевой шпинели, а скандий в основном ассоциирован с перовскитом.

6. Исследован процесс выщелачивания титан-кремниевый остаток 17%-ым раствором NaOH. Показано, что при оптимальных условиях — Т:Ж 1:12 при 85 °С в течение 30 минут в раствор переходит >98% Si. Изучение химического и фазового составов полученного остатка показало, что он представляет собой титановый концентрат с содержанием более 41,6% TiO₂, в котором титан присутствует, в основном, в форме анатаза, также он содержит более 1 % ZrO₂.

7. Из раствора метасиликата натрия, образованного после выщелачивания титанкремниевый остаток, получена белая сажа, соответствующая по своим характеристикам ГОСТ 18307-78. Оптимальные условия процесса — температура 85 °С, добавка HCl до pH 7—8, выдержка 30 минут.

8. Изучен процесс высаливания гексагидрата хлорида алюминия из алюмохлоридного раствора с получением черного глинозема с содержанием 93% Al₂O₃ и удельной поверхностью 50,6 м²/г. Такой глинозем может быть переработан с получением глинозема металлургического качества.

9. Проведена оценка селективного извлечения редкоземельных элементов из насыщенного хлоридного раствора после осаждения гексагидрата хлорида алюминия методом экстракции смесью 10% ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (ДЭГФК), 2% трибутилфосфата (ТБО) и 80% сульфонируемого керосина. При использовании последующей реэкстракции смесью 0,5 М H₂SO₄ и 25 М HF при соотношении О:В = 1 с последующей

нейтрализацией амиаком и прокалкой был получен концентрат оксида скандия, содержащий более 91,81 % Sc₂O₃.

10. Разработана принципиальная замкнутая по соляной кислоте технологическая схема комплексной переработки красных шламов Богословского алюминиевого завода с получением черного глинозема, железного, титанового и скандиевого концентратов, а также белой сажи. Экономическая оценка разработанной схемы показала, что выручка при переработке 100 т красного шлама по этой схеме достигает 1,3 млн рублей.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

1. Получены новые закономерности карботермического восстановления красных шламов. Установлено, что процесс восстановления железа в ходе твердофазного карботермического восстановления красного шлама протекает в кинетической области ($E_a=65,06$ кДж/моль) при восстановлении красного шлама без добавок и смешанной диффузионно кинетической области ($E_a=39,46$ кДж/моль) в присутствии сульфата натрия.

2. Впервые определен механизм роста зерен восстановленного железа в ходе карботермического восстановления красного шлама и влияние на этот процесс сульфата натрия. Установлено, что при восстановлении красного шлама без добавок энергия активации роста частиц восстановленного железа составляет 143 кДж/моль, а добавки сульфата натрия приводят к снижению энергии активации процесса до 90 кДж/моль и ускоряют агломерацию частиц железа.

3. Получены новые закономерности процессов протекающих при солянокислотном автоклавном выщелачивании хвостов магнитной сепарации красного шлама и показано, что изменение концентрации кислоты (10-20%), соотношения Т:Ж (1:3-1:11) и температуры (50-210⁰С) позволяет регулировать растворимость титана и циркония, концентрируя их в растворе или твердом остатке. Показано, что часть алюминия не может быть переведена в солянокислый раствор из-за образования в процессе восстановления труднорастворимой магниевой шпинели. Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

1. Разработана принципиальная схема комплексной переработки красных шламов включающая низкотемпературную (1150-1300⁰С) пирометаллургическую стадию прямого восстановления железа с получением железного концентрата магнитной сепарацией и стадию автоклавного солянокислотного выщелачивания хвостов с извлечением в раствор Al и Sc с дальнейшим получением из полупродуктов выщелачивания черного глинозема, концентратов титана и скандия, а также белой сажи

2. Проведена экономическая оценка переработки 100 т красного шлама по разработанной технологии, которая показала, что выручка составит 1,3 млн рублей.

3. Реализация предложенной схемы позволит снизить загрязнение окружающей среды за счет исключения складирования опасных отходов производства глинозема и получить ряд востребованных на рынке продуктов.

Оценка достоверности полученных результатов исследования выявила, что:

○ результаты экспериментальных исследований получены автором в результате большого объема проведенных исследований с использованием современных и классических методов и методик. Экспериментальные данные, полученные методами химического, фазового и СЭМ анализа хорошо коррелируют между собой;

○ для экспериментальных работ использовали сертифицированное оборудование, современные методы физико-химического анализа: химического, фазового, спектрального, оптической и электронной микроскопии, а также современное программное обеспечение для термодинамического моделирования.

Личный вклад соискателя состоит в постановке целей и задач исследования, планировании и проведении экспериментов, включая обработку и анализ полученных результатов, обработку исходной информации по литературному обзору, формулирование выводов, рекомендаций и подготовку основных публикаций по выполненной работе, в апробации результатов работы на российских и международных конференциях.

Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.2 "Металлургия черных, цветных и редких металлов" (п. 1. Рудное, нерудное, техногенное и энергетическое сырье, 3. Твердофазные процессы в металлургических системах, 7. Рециклинг материалов, переработка отходов производства и потребления, 9. Энергосбережение, утилизация отходов металлургического производства, снижение выбросов, в том числе парниковых газов, 16. Твердофазные процессы в получении черных, цветных и редких металлов, 17. Пирометаллургические процессы и агрегаты, 19. Гидрометаллургические процессы и агрегаты).

Диссертационный совет пришел к выводу, что диссертация Зиновеева ДВ. представляет собой научно-квалифицированную работу, которая по своему теоретическому, методическому и экспериментальному уровню, представленной научной новизне полученных результатов, теоретической и практической значимости соответствует критериям п.9. «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям.

На заседании 12 октября 2023 г. диссертационный совет принял решение присудить Зиновееву Дмитрию Викторовичу ученую степень кандидата технических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **18** человек, из них **11** докторов наук по специальности 2.6.2. (05.16.02) - «Металлургия черных, цветных и редких металлов», участвовавших в заседании, из **21** человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени - **18** , против присуждения ученой степени **0** _ недействительных бюллетеней – **0**

Председатель
диссертационного совета,
24.1.078.03
(Д 002.060.03), академик
РАН



К. В. Григорович

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.1.078.03 (Д 002.060.03),
к.т.н.



Т.Н. Ветчинкина

«12» октября 2023 г.

Подписи КВ. Григоровича и
Т.Н. Ветчинкиной
удостоверяю:
ученый секретарь ИМЕТ
РАН к.т.н. О.Н. Фомина



О.Н. Фомина