



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ
КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ НЕДР
ИМ. АКАДЕМИКА Н.В. МЕЛЬНИКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИПКОН РАН)

111020, г. Москва, Крюковский тупик, д. 4

ИНН 7722013467/ КПП 772201001

Тел., факс: +7 (495) 360-89-60

« 27 » 09 2023 г.

Исх. № 117-01-05/587

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГБУН ИПКОН РАН
академик РАН, профессор,
доктор технических наук



В.Н. Захаров

"27" сентября 2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации по диссертационной работе Зиновеева Дмитрия
Викторовича

"Физико-химические основы процессов переработки красных шламов по схеме
твердофазное восстановление – солянокислотное выщелачивание",
представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук
по специальности 2.6.2 "Металлургия черных, цветных и редких металлов"

Представленная на отзыв диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, основных выводов; содержит 65 рисунков, 22 таблицы, список использованных источников из 143 наименований, изложена на 146 страницах.

Актуальность темы работы несомненна и обусловлена, с одной стороны исчерпанием запасов богатых железных и алюминиевых руд, что обуславливает необходимость вовлечения в переработку техногенного сырья; с другой стороны, необходимостью рациональной утилизации красного шлама, который занимает большие площади и требует значительных затрат на обслуживание существующих и строительство новых шламохранилищ. Кроме этого, красные шламы представляют собой мелкодисперсную высокощелочную пульпу, которая при попадании в окружающую среду приводит к её значительному загрязнению и экономическому ущербу. Стоит отметить, что эти отходы содержат заметное количество редкоземельных металлов и титана. Таким образом, задача разработки физико-химических основ процессов

комплексной технологии переработки красных шламов с извлечением ценных компонентов является актуальной.

Цель настоящей работы заключается в разработке физико-химических основ технологических процессов комплексной переработки красных шламов по схеме твердофазное восстановление – солянокислотное выщелачивание.

Во введении представлена общая характеристика работы, обоснованы актуальность и цель работы, выбраны объекты исследования. Определены задачи исследования, сформулированы его научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрены особенности химического и минерального состава красных шламов. Рассмотрено негативное влияние на окружающую среду складированных отходов и показана необходимость их рециклинга. Показано, что шламы являются техногенным поликомпонентным сырьем и содержат такие ценные металлы как железо, алюминий, титан и скандий. Приведена характеристика химического и минерального составов красных шламов, в т.ч. формы нахождения скандия и редкоземельных элементов.

Рассмотрены различные направления переработки красных шламов и обосновано, что наиболее рационально их использовать для извлечения ценных металлов. Представлен обзор основных пирометаллургических и гидрометаллургических процессов извлечения ценных металлов из красных шламов. Пирометаллургические методы направлены в основном на извлечение железа и включают в себя методы низкотемпературного твердофазного восстановления с получением железного концентрата и восстановительную плавку с извлечением железа в чугуна. Гидрометаллургические технологии позволяют извлекать из шламов любые ценные компоненты с использованием растворов кислот и щелочей, применением ионных жидкостей и биовыщелачивания. Показано, что каждое из направлений имеют свои недостатки и необходима разработка нового подхода к глубокой комплексной переработке. Детально рассмотрены методы твердофазного карботермического восстановления и кислотные методы извлечения алюминия, а также их особенности и недостатки и сделан вывод, что сочетание и совершенствование этих методов позволит эффективно утилизировать красные шламы с получением ценной продукции.

На основе проведенного анализа были сформулированы цели и задачи исследования.

Во второй главе представлены химические составы и описание исследуемых образцов красных шламов. Описаны методы анализа красного шлама, продуктов восстановительного обжига, магнитной сепарации, а также всех промежуточных продуктов солянокислотного выщелачивания. Представлены методики восстановительного обжига и магнитной сепарации; расчета размеров зерен восстановленного железа; солянокислотного выщелачивания хвостов магнитной сепарации; разделения маточного раствора и твердого остатка; кристаллизации гексагидрата хлорида алюминия; получения черного глинозема; жидкостной экстракции скандия из насыщенного солянокислого раствора; получения концентрата оксида скандия; обогащения твердого остатка солянокислотного выщелачивания с получением титанового концентрата; осаждения аморфного кремнезема из раствора силиката натрия. Диссертантом разработана оригинальная методика расчета размеров зерен восстановленного железа путем анализа шлифов восстановленных образцов на оптическом микроскопе и обоснована необходимость ее использования. Автором использованы современные методы анализа и компьютерного моделирования химических процессов, что подтверждает достоверность полученных результатов.

В третьей главе описаны исследования, посвященные извлечению железа из красных шламов с применением процессов твердофазного карботермического восстановления и магнитной сепарации. По результатам экспериментов диссертантом установлено, что после карботермического восстановления красного шлама при невысоких температурах (1000-1200 °С), большинство восстановленных железных частиц имеют малый размер (1-20 мкм), что делает их неподходящими для отделения с использованием магнитной сепарации. Для увеличения размеров металлических частиц железа требуются более высокие температуры (1300 °С и выше) или добавление щелочных металлов в процессе восстановления. Изучено влияние добавок сульфата натрия на кинетику восстановления и роста зерен восстановленного железа. Стоит отметить, что результаты исследования кинетики роста зерен

восстановленного железа в присутствии сульфата натрия; несомненно, являются научной новизной.

Диссертантом подробно исследован механизм действия сульфата натрия на ускорение роста частиц восстановленного железа с применением различных методов анализа и термодинамического моделирования. Предложено объяснение действия добавок сульфата натрия за счет появления жидкой фазы и образования легкоплавкой эвтектики FeS, что ускоряет диффузию зерен железа и их агломерацию. Проведенные исследования позволили снизить температуру восстановления с 1300 °С до 1150 °С по сравнению с образцом без добавок.

Также в главе представлены исследования разделения восстановленных образцов на железные концентраты и оксидные хвосты. После магнитной сепарации красного шлама, восстановленного в присутствии сульфата натрия, получен железный концентрат с содержанием Fe 76 % при извлечении 92 %, без добавок реагента - с содержанием Fe 90 % при извлечении 96 %. На основании полученных данных предложены оптимальные условия восстановительного обжига и магнитной сепарации красного шлама.

В четвёртой главе представлены результаты экспериментальных исследований и термодинамического моделирования процесса солянокислого выщелачивания хвостов магнитной сепарации. Диссертантом проведено сравнительное исследование процессов протекающих при выщелачивании хвостов, полученных без добавок и с добавками сульфата натрия при различной концентрации соляной кислоты, соотношении Т:Ж, времени и температуре. В результате получены оптимальные параметры выщелачивания хвостов без добавок: 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. Также показано, что выщелачивание хвостов, полученных с добавками сульфата натрия, нецелесообразно, предлагается их использование для производства строительных материалов.

В пятой главе представлены результаты исследований получения ценных компонентов из продуктов выщелачивания - солянокислого раствора и твердого остатка. После обработки алюмохлоридного раствора парами соляной

кислоты был получен гексагидрат хлорида алюминия с последующим получением из него глинозема с содержанием 93 % оксида алюминия. Из оставшегося раствора экстракционным методом получен оксид скандия. Переработка твердого остатка путем щелочного выщелачивания позволила получить два продукта - белую сажу, соответствующую ГОСТу 18307-78 и концентрат оксида титана с содержанием более 40 % TiO_2 .

В шестой главе приведен технико-экономический анализ разработанной комплексной схемы переработки красных шламов и показано, что при переработке 100 т красных шламов Богословского алюминиевого завода выручка составит 1,3 млн. руб.

Общие выводы по диссертационной работе диссертантом сформулированы в десяти пунктах, обобщающих результаты проведенной работы.

Анализ представленных диссертантом научных результатов позволяет заключить, что сформулированные выводы являются обоснованными, достоверными и содержат элементы научной новизны.

В качестве достоинств работы необходимо отметить, что диссертантом проведен большой комплекс экспериментальных исследований, а также использовано современное программное обеспечение, позволяющее моделировать химические процессы и визуализировать полученные данные. Для анализа материалов был использован комплекс современных методов, а также разработана методика расчета размеров зерен восстановленного железа.

Диссертационная работа Зиновеева Д. В. выполнена на высоком научном уровне с использованием современных методов и оборудования, является завершенной и технически грамотно оформленной. Результаты диссертации опубликованы в российских и зарубежных научных журналах, докладывались на российских и международных конференциях. Получено два патента на способы переработки красных шламов.

Научная новизна работы.

К научной новизне диссертационной работы следуют отнести:

1. Новые закономерности, протекающие при карботермическом восстановлении красных шламов. Показано, что восстановление железа без добавок протекает в кинетической области с энергией активации 65,06

кДж/моль, в то время как в присутствии сульфата натрия оно переходит в смешанную диффузионно-кинетическую область с энергией активации 39,46 кДж/моль.

2. Впервые был установлен механизм роста восстановленных частиц железа при карботермическом восстановлении красного шлама и влияние сульфата натрия на этот процесс. В отсутствие добавок энергия активации роста частиц составляет 143 кДж/моль, добавка сульфата натрия снижает энергию активации до 90 кДж/моль и ускоряет агломерацию частиц железа.

3. Выявлены новые закономерности селективного разделения элементов в процессах солянокислотного автоклавного выщелачивания хвостов магнитной сепарации красного шлама. Показано, что изменение концентрации кислоты (от 10 % до 20 %), соотношения жидкости к твердому (Ж:Т) в диапазоне от 3:1 до 11:1 и температуры (от 50 до 210 °С) позволяет управлять растворимостью титана и циркония, концентрируя их либо в растворе, либо в твердом остатке. Установлено, что часть алюминия не может быть переведена в солянокислый раствор из-за образования труднорастворимой магниевой шпинели в процессе восстановления.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждается: корректностью поставленных задач; применением современных методов экспериментальных исследований; значительным объёмом экспериментальных данных; хорошей сходимостью и воспроизводимостью результатов экспериментальных исследований; непротиворечивостью между данными экспериментов и теорией.

Практическая значимость полученных результатов состоит в разработке принципиальной технологической схемы комплексной переработки красных шламов с получением востребованной продукции – железного концентрата, чернового глинозема, концентратов титана и скандия, а также белой сажи. Реализация данной технологии позволит получать выручку в размере 1,3 млн. рублей на каждые 100 т красных шламов, а также снизить нагрузку на окружающую среду за счет ликвидации опасных отходов. Разработанные технологические решения защищены патентами РФ: № 2787918 С1 Способ извлечения железа из красного шлама и № 2782894 С1 Способ комплексной переработки красных шламов.

Полученные результаты соответствуют современному уровню развития науки и подтверждаются тем, что концепция работы и полученные данные не противоречат сведениям, известным из отечественной и зарубежной литературы по рециклингу техногенного многокомпонентного минерального сырья, но в то же время развивают и дополняют информацию о физико-химических основах процессов комплексной переработки красных шламов.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы.

Результаты работы представляют интерес для научно-исследовательских подразделений компании РУСАЛ, алюминиевых заводов, в частности – Богословского, Уральского и др., а также для специалистов алюминиевой отрасли. Представляется целесообразным использование результатов работы для разработки технологий комплексной переработки некондиционного техногенного железо-глиноземного сырья. Исследования по тематике настоящей работы могут быть продолжены в организациях, выполняющих исследования в области металлургии черных, цветных и редких металлов и обогащения полезных ископаемых. Также результаты работы могут быть использованы в учебном процессе при подготовке инженеров и магистров металлургических и химических специальностей.

Замечания по диссертационной работе.

По работе имеются 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 процесса.

5. Технико-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.

Отмеченные недостатки не влияют на общую положительную оценку работы.

Автореферат в целом соответствует структуре и содержанию диссертационной работы.

Основные её положения раскрыты в 22 научных работах, включая: 8 статей в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и 2 статей в журналах, включенных в перечень ВАК РФ, а также в 2 патентах.

Содержание работы соответствует паспорту специальности 2.6.2 "Металлургия черных, цветных и редких металлов".


Диссертация Д.В. Зиновеева является завершённой научно-квалификационной работой, в которой изложены научно обоснованные технологические решения и разработки, имеющие существенное значение для

развития алюминиевой промышленности России. Работа соответствует требованиям пп. 9-14 "Положения о порядке присуждения учёных степеней" (в редакции постановления Правительства РФ от 24.09.2013 № 842), предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям.

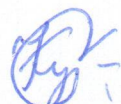
Автор работы Зиновеев Дмитрий Викторович заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.2 "Металлургия черных, цветных и редких металлов".

Диссертационная работа и положительный отзыв ведущей организации рассмотрены на семинаре отдела проблем комплексного извлечения минеральных компонентов из природного и техногенного сырья ИПКОН РАН (протокол № 4, от 26 сентября 2023 г.).

Главный научный сотрудник,
заведующий лабораторией
Комплексной переработки
нетрадиционного минерального сырья
ИПКОН РАН, доктор технических наук,
действительный член Академии горных наук


А.А. Лавриненко

Старший научный сотрудник лаборатории
Комплексной переработки
нетрадиционного минерального сырья
ИПКОН РАН, кандидат технических наук


И.В. Кунилова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В.Мельникова РАН, 111020, г.Москва, Крюковский туп., д.4 Тел. +7(495) 360-89-60, Факс.: + 7(495) 360-89-60, E-mail: ipkon-dir@ipkonran.ru

Подписи д.т.н. Лавриненко А.А. и к.т.н. Куниловой И.В. УДОСТОВЕРЯЮ:

Учёный секретарь Института
докт. техн. наук



С.С. Кубрин

Сведения о ведущей организации

1.	Полное наименование организации	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук"
2.	Сокращённое наименование	ИПКОН РАН
3.	Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования РФ
4.	Место нахождения	Г. Москва
5.	Почтовый адрес организации с указанием индекса	111020, Россия, Москва, Крюковский тупик, 4
6.	Телефон с указанием кода	8-495-360-89-60
7.	Адрес электронной почты	ipkon-dir@ipkonran.ru
8.	Адрес официального сайта в сети «Интернет»	www.ipkonran.ru
9.	Руководитель организации	Захаров Валерий Николаевич
10.	Уполномоченный	Матвеева Тамара Николаевна
11.	Должность	Заместитель директора по научной работе
12.	Учёная степень	Доктор технических наук
13.	Учёное звание	-
14.	Список основных публикаций работников ведущей организации по тематике диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1) Бобин В.А., Грабский А.А., Грабская Е.П. Особенности и перспективы технологии образования метана при механохимической трансформации бахромы угольного вещества // Уголь. – 2022, № 2 (1151). – С. 10-13.</p> <p>2) Забурдяев В.С. Газопроницаемость угольных массивов // Безопасность труда в промышленности. – 2021, № 12. – С. 13-17.</p> <p>3) Ульянова Е.В., Малинникова О.Н., Пашичев Б.Н. Неоднородность микроструктуры угольного вещества и склонность шахтопластов к опасным явлениям // Углекислота и экология Кузбасса. Сборник тезисов докладов, 2020. – С. 62.</p> <p>4) Романченко С.Б., Трубицын А.А., Кубрин С.С. Проблемы определения фактической плотности угольных частиц в процессах витания и седиментации // Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2020, № 1. – С. 6-14.</p> <p>5) Ульянова Е.В., Малинникова О.Н., Пашичев Б.Н. Влияние неоднородности структуры угля на особенности его термического разложения // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2020, № 2. – С. 71-81.</p>

- 6) Ульянова Е.В., Малинникова О.Н., Пашичев Б.Н., Долгова М.О. Связь включений железа и серы в ископаемых углях с их склонностью к газодинамическим явлениям // Химия твердого топлива. – 2020, № 2. – С. 50-54.
- 7) Лавриненко А.А., Попов Е.М. Исследование полимолекулярного состава технических лигносульфонатов в качестве связующих для брикетирования угольной мелочи // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: Материалы XXIV Международной научно-технической конференции, проводимой в рамках XVII Уральской горнопромышленной декады, Екатеринбург, 09-12 апреля 2019 г. – Екатеринбург: Форт Диалог-Исеть, 2019. – С. 122-125.
- 8) Лавриненко А.А., Попов Е.М. Обоснование экологичности применения антрацитовых штыбов для производства топливных брикетов // Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в 21 веке (Плаксинские чтения – 2019): Материалы Международного совещания. Иркутск, 9-14 сентября 2019 г. С. 399-402.
- 9) Попов Е.М., Лавриненко А.А. Брикетирование мелких классов антрацитов с использованием модифицированного лигносульфоната в качестве связующего // Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых: 14 Международная научная школа молодых ученых и специалистов, Москва, 28 октября-01 ноября 2019 г. – М.: ИПКОН РАН, 2019. – С. 306-310.
- 10) Лавриненко А.А., Попов Е.М. Разработка комплексного полимерного связующего для брикетирования антрацитовых штыбов и шламов // Обогащение руд. – 2019, № 4. – С. 49-53.
- 11) Лавриненко А.А., Гольберг Г.Ю., Лусинян О.Г., Кузнецова И.Н. Разработка технологической схемы пневматического обогащения высокозольного угля марки "Д" // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2019, № 3. – С. 199-209.

Заместитель директора
докт. техн. наук



Т.Н. Матвеева