

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Зиновеева Дмитрия Викторовича «**Физико-химические основы процессов переработки красных шламов по схеме твердофазное восстановление – солянокислотное выщелачивание**», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.2. Металлургия черных, цветных и редких металлов

Российская Федерация производит более 8 млн. тонн глинозема в год, что составляет более 6 % от мирового производства. Получение глинозема из бокситов методом Байера приводит к образованию большого количества высокощелочных отходов, называемых красными шламами (КШ). В России складировано более 600 млн. тонн. Накопление красных шламов требует больших земельных площадей, а также связано с рисками загрязнения окружающей среды, поскольку шлам имеет высокую дисперсность и щелочность pH (10-12). Ранее уже случались катастрофы, вызванные выбросами шлама, например, в Венгрии и Китае, которые привели к смерти людей и загрязнению огромных площадей. Для снижения экологических рисков красные шламы необходимо перерабатывать.

Актуальность работы.

Возможно использование КШ в качестве полиметаллического сырья для извлечения ценных металлов. Содержание железа в красных шламах достаточно высоко и сравнимо с содержанием его в некоторых железных рудах России. Также шламы содержат другие ценные металлы, такие как титан, алюминий и редкоземельные элементы (РЗЭ). Это делает их потенциально важным сырьевым источником этих металлов. Однако, чтобы использовать красные шламы в качестве полезного сырья, необходимо разработать соответствующие методы их переработки. Такие технологии должны учитывать специфический химический и минералогический состав красных шламов, а также утилизировать максимальное количество шламов.

В России разработка различных методов рециклинга красных шламов ведется с середины прошлого столетия в ведущих университетах и научно-исследовательских институтах. Разработаны различные способы извлечения из них железа, алюминия, титана, скандия и других элементов пирометаллургическими, гидрометаллургическими, химическими и комплексными методами. В последние годы интенсифицировались исследования по переработке красных шламов в Европейском Союзе, Китае, Индии, Южной Корее и других странах. В большинстве методов предлагается извлечение из шлама только некоторых элементов, а оставшееся количество снова выбрасывается в отвал. При этом такой остаток потенциально может представлять большую угрозу для окружающей среды, чем исходный отход, поэтому использование чисто гидрометаллургических подходов, направленных, в частности, на извлечение скандия, алюминия и титана или пирометаллургических методов, направленных в основном на извлечение железа, не позволяет эффективно перерабатывать КШ.

Таким образом, представленная диссертационная работа, посвященная разработке физико-химических основ технологии комплексной переработки красных шламов, включающей по-

лучение концентрата железа методами прямого восстановления и магнитной сепарации, извлечение Al и Sc из полученных хвостов соляно-кислотным выщелачиванием и переработку продуктов выщелачивания, несомненно **является актуальной**.

К научной новизне диссертационной работы следует отнести следующее:

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 от 10 до 20 %, соотношения Т:Ж от 1:3 до 1:11 и температуры от 50 до 210 °С 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.

Практическая значимость работы

1. Разработана принципиальная схема комплексной переработки красных шламов, включающая низкотемпературную (1150-1300 °С) 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 продуктов 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.

Достоверность полученных результатов подтверждена использованием современных экспериментальных и аналитических методов, таких как: рентгенофлуоресцентный анализ,

рентгенофазовый анализ, оптическая и сканирующая электронная микроскопия с локальным микрорентгеноспектральным анализом, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционная спектрометрия, метод инфракрасной абсорбции газов, а также использованием современного программного обеспечения для термодинамических расчетов HSC Chemistry 9.9, FactSage 8.0 с базой данных FTioxide и большим объемом проведенных исследований. Для визуализации данных был использован язык программирования Python 3.6 с прикладными пакетами Pandas, Matplotlib и Seaborn, а также программы OriginPro 2015 v9.2. Достоверность результатов также подтверждена их публикацией в международных рецензируемых журналах.

Диссертация состоит из введения, 6 глав, основных выводов, списка литературы и приложения, содержит 65 рисунков и 22 таблицы и список литературы включает 143 наименования.

В введении обоснована актуальность проблемы переработки красных шламов, сформулированы цель и задачи исследований, отражена научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен обзор основных пирометаллургических и гидрометаллургических направлений 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 чугуны. Гидрометаллургические технологии позволяют извлекать из шламов любые ценные компоненты с использованием растворов кислот и щелочей, применением ионных жидкостей и биовыщелачивания. Детально рассмотрены методы твердофазного карботермического восстановления, кислотные методы извлечения алюминия и обосновано, что сочетание этих методов позволяет эффективно утилизировать красные шламы с получением ценной продукции. На основе проведенного анализа были определены цели и задачи исследования.

Во второй главе описаны материалы и методика исследований. Описаны 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. Но нет обоснования выбора данных методик.

В третьей главе описаны исследования по извлечению железа из красного шлама методом твердофазного карботермического восстановления и магнитной сепарации. Для определе-

ния оптимальных параметров восстановления провели термодинамическое моделирование влияния температуры, количества добавки и углерода на равновесное содержание различных фаз в процессе восстановления, которое показало, что для полного восстановления необходимо не менее 13 % С, а минимальное количество Na_2SO_4 и температура, при которой следует ожидать значительного ускорения роста зерен железа составляют 1150 °С и 13 %, соответственно. Для определения оптимального времени выдержки образца исследовали кинетику восстановления и роста зерен железа в процессе карботермического восстановления красного шлама без добавок и с добавкой 13,65 % Na_2SO_4 .

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 % 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.

В четвёртой главе представлены результаты исследований по солянокислотному выщелачиванию хвостов магнитной сепарации. Показано, что изменение времени выщелачивания и соотношение Т:Ж приводит к повышению степени извлечения Ti в раствор. Это не позволяет добиться селективного разделения компонентов хвостов. Таким образом, установлено, что оптимальными условиями выщелачивания для образца ХБД являются температура 180 °С, соотношение Т:Ж 1:11 и время 60 минут при концентрации кислоты 10 %.

В пятой главе изложены результаты исследований переработки продуктов солянокислотного выщелачивания, а именно твердого остатка и солянокислого раствора. Из первого продукта были получены черновой глинозем и концентрат скандия, а из второго – белая сажа и титановый концентрат.

Установлено, что необходимо проводить дополнительное обогащение концентрата, которое возможно за счет оптимизации процесса щелочного выщелачивания с повышением степени удаления кремнезема и удалением магниевой шпинели. Также, в концентрате обнаружено довольно высокое содержание циркония, которое представляет интерес для его извлечения. Полученный полупродукт можно использовать в производстве титана.

Получен глинозем, который по содержанию основных примесей можно отнести к черновому глинозему.

Практически во всех опытах наблюдали полное извлечение Sc. Наилучший результат извлечения Sc – 99,95 %. Установлено, что поведение иттрия и циркония аналогично скандию, но незначительные значения степени извлечения Y и Zr в реэкстракт в некоторых экспериментах, вероятно, связаны с их низким содержанием в исходном растворе.

В шестой главе представлена принципиальная технологическая схема комплексной переработки красных шламов, разработанная на основе проведенных исследований. Предварительная экономическая оценка показала, что при переработке 100 т красного шлама может быть получена выручка в размере 1,3 млн. руб. Однако экономическая оценка вызывает сомнения.

В заключении по диссертации сформулированы основные научные положения и изложены достигнутые практические результаты работы. Результаты работы достаточно полно обсуждены на региональных, Всероссийских и Международных конференциях и семинарах. В целом, следует отметить хороший уровень и разнообразие экспериментальных и расчетных методов исследования, представленных и использованных автором, квалифицированное обсуждение результатов.

По результатам работы опубликовано в 22 печатные работы, в том числе 10 статей в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), и в изданиях, входящих в международную базу данных WOS и систему цитирования Scopus, 10 тезисов докладов, получено 2 патента РФ.

Рассмотренный материал автореферата диссертации соответствует паспорту специальности 2.6.2 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов».

Наряду с несомненными достоинствами, по работе следует сделать некоторые замечания:

1. По содержанию:

1.1. 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.

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

2. 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.

3. 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.

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 %. Добавка сульфата натрия позволяет снизить температуру восстановления до 1150 °С с получением железного концентрата со степенью извлечения 92 % и содержанием железа 76 %.

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 % 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.

4. В 4 главе получены выводы, которые обесценивают результаты, полученные в 3 главе, а именно указано: Оптимальными для гидрометаллургической 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 2 0% TiO₂ и 50 % SiO₂. Желательно дать пояснения.

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

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

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

Сделанные замечания носят частный характер, и не меняют общего положительного мнения о рецензируемой работе. Автореферат диссертации отражает её содержание, но есть технические замечания.

ОБЩЕЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ


Диссертационная работа представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой предлагается новое решение актуальной научной задачи – разработке физико-химических основ технологии комплексной переработки красных шламов, включающей получение концентрата железа методами прямого восстановления и магнитной сепарации, извлечение Al и Sc из полученных хвостов соляно-кислотным выщелачиванием и переработку продуктов выщелачивания. Считаю, что диссертационная работа **Зиновеева Дмитрия Викторовича** полностью отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор **Зиновеев Дмитрий Викторович** заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.2. Металлургия черных, цветных и редких металлов.

Официальный оппонент

Шешуков Олег Юрьевич, директор Института новых материалов и технологий ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», профессор, доктор технических наук по специальности 05.16.02 – Металлургия черных, цветных и редких металлов



620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28.
Тел.: (343)3754439
E-mail: o.j.sheshukov@urfu.ru

Я, Шешуков Олег Юрьевич, согласен на автоматизированную обработку персональных данных, приведенных в этом документе 

ПОДПИСЬ
ЗАВЕРЯЮ.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ УРФУ
МОРОЗОВА В.А.

