



Акционерное общество
«Ведущий научно-исследовательский
институт химической технологии»
(АО «ВНИИХТ»)

Каширское ш., д.33, Москва, 115409
Телефон: (499) 324 61 55 Факс: (499) 324 54 41
e-mail: info@vniiht.ru

22.11.2018 № 1

На № _____ от _____

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор АО «Наука и инновации» -
управляющей организации АО
«ВНИИХТ»,
доктор экономических наук



А.В. Исакин
2018 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Хейн Пьея «Извлечение скандия из отходов ММС железо-титано-магнетитов», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.02 – технология редких рассеянных и радиоактивных элементов.

Актуальность

Диссертационная работа Хейн Пьея «Извлечение скандия из отходов ММС железо-титано-магнетитов» посвящена актуальной проблеме комплексной переработки накопленных за многие годы переработки титано-железо-ванадиевых руд Гусевогорского месторождения, Качканарского ГОКа, Свердловской области отходов мокрой магнитной сепарации (ММС) в количестве более 1500 млн. тонн и продолжающих накапливаться в количествах более чем 40-45 млн. тонн каждый год. Высокое содержание скандия в отходах ММС от 70 до 140 г/т позволяют рассматривать эти отходы как техногенное месторождение такого редкого и рассеянного элемента как скандий, соединения которого находят широкое применение в различных областях науки и техники. С другой стороны, извлечение только одного скандия из отходов ММС не может решить актуальную природоохранную и экологическую задачу ликвидации накопленных отвалов и реабилитации освобожденных земель для их эффективного использования. Поэтому в

предложенной диссертационной работе рассмотрены варианты комплексной переработки отходов ММС с получением из них таких ликвидных продуктов как гипсовое вяжущее и силикатный остаток, который может быть использован для производства цемента или раствора силиката натрия – «жидкого стекла». Таким образом актуальность и практическая направленность диссертационной работы Хейн Пъея не вызывает сомнений.

Научная новизна

Научная новизна заключается в разработке физико-химических основ процессов комплексной переработки отходов ММС с извлечением из них, прежде всего, ценного компонента – скандия и превращения минеральной части отходов в ликвидные продукты, востребованные в строительной промышленности. При разработке физико-химических основ автором получены следующие новые научные результаты:

- установлена линейная корреляция степени извлечения скандия в сернокислые растворы с величиной степени аморфизации отходов ММС, достигнутой в процессе механоактивации на планетарно-центробежных активаторах,
- в качестве основного критерия механообработки отходов ММС определена аморфизация кристаллической структуры силикатной матрицы, представленной диопсидом,
- определены оптимальные условия сернокислотного выщелачивания скандия из аморфизированных отходов ММС, позволившие повысить степень извлечения Sc до 95-99%, Mg и V до ~ 100%, Fe, Al и Ti до 80%, 75-78% и 65%, соответственно,
- определен состав кеков после сернокислотного выщелачивания скандия, представленных полугидратом сульфата кальция – $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, диопсидом – $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ и кварцем – SiO_2 .
- определены условия эффективной экстракции скандия из сернокислых растворов выщелачивания отходов ММС смесями ди-2-этилгексилфосфоной кислоты (Д2ЭГФК) с сульфатами метилтриалкиламмония (МТАА) и

триоктиламмония (ТОВА), позволившие проводить эффективную очистку скандия от примесей ванадия, магния, алюминия, железа, кальция и титана при степени концентрирования скандия в органической фазе от 5 до 50.

– определены условия получения черного скандиевого концентрата (ЧСК), содержащего до 8% скандия, при его твердофазной рекстракции из органических экстрактов смешанными растворами $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$.

– разработаны и определены условия и параметры щелочной переработки кремниевого остатка после сернокислотного выщелачивания скандия с получением водных растворов силиката натрия.

Практическая значимость работы

Практическая значимость диссертационной работы Хейн Пьея заключается в оптимизация технологической схемы сернокислотного выщелачивания скандия из отходов ММС титано-железо-ванадиевых руд Качканарского ГОК, подвергнутых предварительной механообработке на промышленных активаторах Активатор-500 и МП-5 с последующей переработкой сернокислых растворов выщелачивания экстракционным методом с использованием в качестве экстрагента смесей Д2ЭГФК и сульфата МТАА, получением ЧСК с содержанием 2-8% скандия, пригодным для последующей экстракционной очистки скандия от примесей с получением оксида скандия чистотой от 99,5% до 99,95%, а также в разработке практического способа переработки кека после сернокислотного выщелачивания скандия из отходов ММС, включающего отделение полугидрата сульфата кальция от кремниевого остатка с последующей его щелочной обработкой и получением водных растворов силиката натрия, используемых для производства «жидкого стекла».

Важным практическим результатом работы является использование полученных экспериментальных данных в качестве исходных для проектирования опытной установки по переработке 10 тыс. т. отходов ММС с получением 1000 кг оксида скандия чистотой от 99,5 % до 99,95 %.

Представленная на отзыв диссертация изложена на 157 страницах машинописного текста, состоит из введения, литературного обзора, 5 глав, в которых представлены основные результаты работы и их обсуждение, выводов, списка литературы, насчитывающего 142 наименования, содержит 30 рисунков и 60 таблиц.

Глава 1 представляет литературный обзор, в котором рассмотрены вопросы извлечения скандия из отходов ММС титано-железо-ванадиевых руд Качканарского ГОКа по разработанным технологическим схемам, включая схему РХТУ им. Д.И. Менделеева, вопросы экстракционной переработки сернокислых растворов выщелачивания, включающие состояние скандия в водных сернокислых растворах, химию экстракции из них скандия Д2ЭГФК, нейтральными экстрагентами, солями МТАА и их смесями с экстрагентами других классов, а также поведение и растворимость SiO_2 , как основы силикатного остатка, образующегося после извлечения скандия, в щелочных средах.

В главе 2 приведены характеристики 4-х партий отходов ММС I-IV, описаны методики проведения эксперимента и аналитические методы и методики, использованные в работе.

В главе 3 рассмотрены процессы механоактивации отходов ММС и сернокислотного выщелачивания скандия из активированных образцов. Для определения эффективности механоактивации применена методика расчета степени аморфизации по данным спектров РФА. В результате проведенных исследований установлено, что степень аморфизации кристаллического материала возрастает при увеличении времени механообработки, массового соотношения мелющие тела - проба, величины центробежного ускорения для активатора АГО-2У, скорости вращения ротора и барабанов для активаторов Pulverisette 5 и Активатор-2SL, количества проходов материала через размольную трубу для Активатор-500. Установлена линейная корреляция между величиной степени аморфизации отходов ММС, достигнутой в процессе механоактивации на планетарно-центробежных активаторах, и степенью

извлечения скандия в сернокислые растворы. Показано, что основным процессом механообработки отходов ММС является аморфизация кристаллической структуры силикатной матрицы, представленной диопсидом, сопровождаемая размолом исходного материала.

В этой же главе представлены результаты по разработке и оптимизации процесса выщелачивания скандия из механоактивированных отходов ММС водными растворами серной кислоты. Показано, что эффективное извлечение скандия до 95 % может быть осуществлено растворами 150–300 г/л при температуре кипения раствора ~100-105°C, времени выщелачивания 5 часов, в том числе оборотными рафинадами экстракции скандия. Установлено, что предварительный кислотный замес улучшает фильтрацию конечной пульпы. Установлено также, что на стадии выщелачивания 100 % магния и ванадия переходят в сернокислый раствор, железо, алюминий и титан на 80,1 %, 77,8 % и 65,0 % соответственно, кальций и кремний практически полностью остаются в осадке.

В главе 4 представлены результаты по экстракционной переработке сернокислых растворов выщелачивания скандия с использованием в качестве эффективных экстрагентов смесей Д2ЭГФК и сульфата МТАА или ТОА в толуоле. Выбор этих смесей обусловлен высокими коэффициентами распределения скандия и упрощением его рекстракции из органической фазы за счет образования прочной связи между органическими катионом и анионом. Для предотвращения негативного влияния кремния на процесс экстракционного выделения скандия использована гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость марки ГКЖ-11П в количестве 0,02 % об. от объёма водной фазы, что полностью предотвращало образование третьей фазы.

Разработана и представлена схема противоточного экстракционного каскада для извлечения скандия из сернокислых растворов выщелачивания, позволившая при экстракции 0,4 М растворами смеси Д2ЭГФК + сульфат МТАА в углеводородном разбавителе на 5-ти ступенях при О:В=1:5 сконцентрировать скандий в органической фазе до 200–350 мг/л при

остаточной его концентрации в рафинате 0,009-0,036 мг/л. Для выделения скандия из таких экстрактов предложена твердофазная реэкстракция смешанными водными растворами $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$, позволяющая получать ЧСК, содержащий от 2 до 8 % скандия и пригодный для дальнейшей переработки с получением оксида скандия чистотой 99,5 – 99,95 %.

В пятой главе представлены результаты по переработке твердого остатка после сернокислотного выщелачивания скандия из отходов ММС. Методом РФА установлен состав кеков, основными фазами которого являются полугидрат сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, содержание до 70 %, диопсид $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ и кварц SiO_2 , суммарное содержание до 30 %. Показано, что фазы полугидрата сульфата кальция и диопсида с кварцем могут быть разделены водными и кислотными промывками с получением на конечном этапе гипса и силикатной основы для цемента.

В главе 6 представлены результаты щелочной переработки отходов ММС, в соответствии с которой разрушение кристаллической решетки диопсида и обескремнивание проводят в концентрированных растворах NaOH . Показано, что степень извлечения кремния достигает 95 % при выщелачивании 8-10 М растворами NaOH при температуре 85-110°C в течение 2-4 часов с получением растворов с содержанием до 50-60 г/л силиката натрия. Такие растворы могут быть использованы как основа для производства «жидкого стекла». Нерастворимый остаток после щелочной обработки диопсида, содержащий недоизвлеченный скандий, возвращается в «голову» процесса для дальнейшего более полного его извлечения.

В этой же главе представлена оптимизированная технологическая схемы комплексной переработки отходов ММС с получением 2-8 % ЧСК и ликвидных продуктов из кеков выщелачивания: гипса и силикатного остатка для производства цемента или основы для «жидкого стекла». Полученные в работе экспериментальные результаты использованы для выдачи исходных данных для проектирования опытной установки по переработке 10 тыс. т/г отходов ММС с получением 1000 кг/г оксида скандия чистотой от 99,5 до 99,95 %.

По диссертационной работе можно сделать ряд замечаний.

1. В практике технологи пытаются избежать, где это возможно, процесса твердофазной рекстракции, который влечёт за собой ряд недостатков: потери экстрагента, усложнение технологической схемы процесса и т.д. По этой причине предложенная методика твёрдофазной рекстракции предполагает наличие упомянутых недостатков.

2. В главе 5 «...показано, что фазы полугидрата сульфата кальция и диоксида с кварцем могут быть разделены водными и кислотными промывками с получением на конечном этапе гипса и силикатной основы для цемента...». Целесообразно было бы оценить величину этих водных и кислотных промывок с точки зрения экономики и объёмов. Так как известно, что иногда чрезмерное обводнение и необходимость переработки растворов делают технологию нерентабельной.

3. Очень важным результатом работы является выдача исходных данных для проектирования опытной установки по переработке 10 тыс. т/год отходов ММС с получением 1000кг Sc_2O_3 чистотой от 99,5 до 99,95%. Учитывая значительную производительность опытной установки интересно было бы узнать судьбу проекта.

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы, выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне.

Достоверность основных результатов и выводов

Достоверность полученных автором результатов подтверждается использованием методик эксперимента, соответствующих современному научному уровню, воспроизводимостью результатов, полученных в лабораторных условиях, а также согласованностью результатов с опубликованными данными, представленными в независимых источниках по близкой тематике. Основные выводы диссертации обоснованы и логично вытекают из содержания работы.

Практическая значимость подтверждается использованием их в исходных данных на проектирование опытной установки по производству 1000 кг скандия в год.

Полученные автором научные и практические результаты могут быть использованы для применения и внедрения в следующих производственных предприятиях, научно-исследовательских и образовательных организациях: на предприятиях компании ЕВРАЗ, предприятиях компании «РУСАЛ», ГК «Скайград», ФГУП «Институт «Гинцветмет», АО «ВНИИХТ», Институте химии твердого тела УрО РАН, Институт стали и сплавов.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Результаты работы представлены в материалах 3-х научных конференций и опубликованы в 2-х статьях в журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций.

Общая оценка работы

По своему содержанию диссертационная работа **Хейн Пьея** соответствует паспорту специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов в части формулы специальности «Создание и совершенствование технологических схем, ресурсо-, энергосбережение, охрана окружающей природной среды в технологии редких и радиоактивных элементов» и области исследования «Способы утилизации техногенного и вторичного сырья».

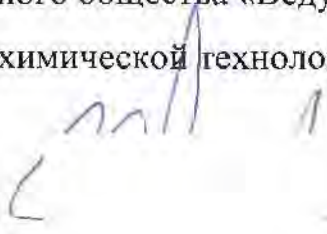
Диссертация Хейн Пьея представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные технологические решения по комплексной переработке отходов мокрой магнитной сепарации титано-железо-ванадиевых руд Гусевогорского месторождения с получением оксида скандия, гипса и силикатного остатка для производства цемента или основы для «жидкого стекла», имеющей существенное значение для развития редкометального производства и охраны окружающей среды.

По актуальности, новизне и практической значимости диссертация соответствует требованиям «Положения о присуждении учёных степеней»,


утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор, **Хейн Пьей**, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Отзыв на кандидатскую диссертацию *Хейн Пьей* был рассмотрен и одобрен на заседании Научно-технического совета АО «ВНИИХТ» 21.11.2018г. (протокол № 13-18).

Доктор технических наук, профессор,
главный научный сотрудник лаборатории по редким,
редкоземельным и радиоактивным элементам
Акционерного общества «Ведущий научно-исследовательский
Институт химической технологии»


Косынкин Валерий Дмитриевич

Заместитель директора по научной работе
Акционерного общества «Ведущий научно-исследовательский
Институт химической технологии»


Трубаков Юрий Михайлович

Адрес организации: 115409, г. Москва, Каширское шоссе, д.33, АО «ВНИИХТ»

Тел: +7 (499) 324-40-30

E-mail: trubakov@vniiht.ru