

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО РЕЦЕНЗЕНТА

на диссертационную работу

Мотовилова Игоря Юрьевича

на тему «Переработка растворов хлористого железа»,
представленную на соискание степени доктора философии (PhD)
по специальности: «6D070900 - Metallurgy»

1. Актуальность темы исследования и ее связь с общенаучными и общегосударственными программами (запросами практики и развития науки и техники)

Основным потребителем порошков оксидов железа является лакокрасочная промышленность, производящая красящие материалы для различных областей, таких как автомобильная и строительная промышленность, производство мебели, ковров, окрашивания пластмасс, а так же материалы для косметической промышленности (губные помады, туши). Применение ультрадисперсных порошков оксидов железа в качестве пигментов в красках позволяет улучшить такие их качественные характеристики как укрывистость, сцепление лакокрасочного покрытия с поверхностью, атмосферо- и влагостойкость, эстетичность («прозрачные» лаки и краски) а в конечном итоге повысить конкурентоспособность продуктов.

Ультрадисперсные порошки могут быть получены как из железорудного сырья, так и промпродуктов титановой промышленности, отходов операций травления в машиностроении.

На сегодняшний день в Казахстане не налажено производство мелкодисперсных порошков оксидов железа.

Поэтому с учетом перспективного роста потребления ультрадисперсных порошков и наличия вышеперечисленных производств в Казахстане разработка технологий их производства из промпродуктов и отходов, а также создание предприятия по выпуску пигментов является перспективным направлением. Производство попутной лакокрасочной продукции металлургических и машиностроительных производств также в значительной мере решает проблемы повышения извлечения ценных компонентов, комплексности использования сырья и охраны окружающей среды.

В диссертационной работе Мотовилова И.Ю. предложен и исследован процесс высокотемпературного гидролиза растворов хлористого железа обеспечивающий создание замкнутой технологии с получением порошков оксидов железа и регенерацией соляной кислоты.

Выбранное направление исследований диссертационной работы является актуальным, а результаты, полученные в ходе работы, имеют научную и практическую значимость.

Диссертационная работа Мотовилова И.Ю. выполнена на кафедре «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» КазННТУ им. К.И. Сатпаева, в лабораториях института

металлообработки и центра NFS по добыче ресурсов и переработки вторичного сырья Вустерского политехнического института и в рамках Бюджетной программы № гос. регистрации 0115PK01699 по теме №1390/ГФ4 «Разработка технологии получения порошков металлического и окисленного железа нанодисперсных размеров» на 2015-2017 гг.

2. Научные результаты в рамках требований к диссертациям (Правила присуждения ученых степеней и паспортов соответствующих специальностей научных работников)

В представленной на рецензирование работе, на основании поставленных целей, задач и выполненных исследований, диссертантом получены новые научные результаты:

1) термодинамическими расчетами установлено, что при разложении хлорида железа в присутствие кислорода должны образовываться совместно магнетит и гематит с предпочтительным образованием гематита. Однако, при разложении в первую очередь образуется магнетит, а с увеличением степени разложения хлорида железа в продуктах высокотемпературного гидролиза обнаруживается гематит содержание которого возрастает по мере увеличения степени разложения кристаллов $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;

2) кинетические исследования показали, что скорость процессов гидротермического разложения в стационарном слое лимитируются диффузионными факторами;

3) при высокотемпературном гидролизе наиболее мелкий порошок получается при $T = 903 \text{ K}$. Полученный порошок представлен частицами сферической и ромбической формы, и имеет высокую магнитную восприимчивость.

3. Степень обоснованности и достоверности каждого результата (положения), выводов и заключений, сформулированных в диссертации.

Результаты 1-го положения достоверны и обоснованы, так как была использована программа термодинамических расчетов HSC – 5.0 компании Outokumpu-Ou и выполнены эксперименты по определению влияние степени разложения хлорида железа на состав твердых продуктов процесса высокотемпературного гидролиза. Результатами выполненных экспериментов установлено, что при степени разложения не более 60 % кристаллов $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ устойчивой оксидной фазой является магнетит и хлорид железа. При увеличении степени разложения кристаллов хлористого железа в оксидной фазе обнаруживается гематит, содержание которого возрастает по мере увеличения степени разложения кристаллов хлористого железа.

Результаты 2-го положения достоверны и обоснованы, что подтверждается значениями энергий активации и температурными коэффициентами констант скоростей реакции:

– во всем интервале изученных температур (603 – 903 К) механизм разложения $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в окислительной атмосфере не изменяется, энергия активации равна 9,732 кДж/моль;

– механизм разложения $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ незначительно изменяется при изменении температуры процесса в температурном интервале 453-503 К энергия активации составила – 5,574 кДж/моль, а в интервале 503-603 К – 2,16 кДж/моль, что говорит об увеличении влияния диффузионных факторов на скорость процесса при повышении температуры;

– температурные коэффициенты констант скоростей реакций $\gamma = K_{t+10}/K_t$, рассчитанные по уравнению $\lg \gamma = 2E/T^2$, равны: для $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\gamma_{603-703} = 2,13$; $\gamma_{703-803} = 2,74$; $\gamma_{803-903} = 1,35$, для $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\gamma_{453-503} = 4,96$; $\gamma_{503-553} = 1,72$; $\gamma_{553-603} = 1,10$, что подтверждает характер механизма разложения хлоридов железа.

Результаты 3-го положения достоверны и обоснованы, что подтверждено изучением порошков оксидов железа с использованием рентгенофазового, рентгеновского микроспектрального анализом, дифференциальной сканирующей калориметрии, сканирующей и просвечивающей микроскопии, изучением магнитной восприимчивости:

- порошок, получаемый высокотемпературным гидролизом $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при температуре 903 К представлен частицами смешанного состава, состоящими из магнетита и гематита с содержанием 62,3% магнетита, имеющими сферическую и ромбическую форму с кристаллической решеткой, состоящей из тетраэдрической и октаэдрической подрешеткой трех и двухвалентного железа и альфа гематитом, крупностью 20-40 нм с магнитной восприимчивостью $1250 - 1358 \cdot 10^{-6}$ ед. СИ;

- порошок, получаемый гидролизом $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при температуре 603 К представлен частицами, состоящими из гематита, имеющими четырехгранную и шестигранную форму с кристаллической решеткой состоящей из альфа гематита, крупностью 100-150 нм с магнитной восприимчивостью $955 - 1205 \cdot 10^{-6}$ ед. СИ;

- полученный золь-гель методом порошок представлен частицами, состоящими из гематита, имеющими округлую и нитевидно-ветвистую форму, крупностью 80-100 нм с магнитной восприимчивостью $940 - 1159 \cdot 10^{-6}$ ед. СИ.

4. Степень новизны каждого научного результата (положения), выводов и заключений соискателя, сформулированных в диссертации.

Результат 1 является новым, т.к. в окислительной атмосфере во всем интервале температур образование гематита термодинамически более вероятно, чем магнетита. Однако, при проведении экспериментов (влияния степени разложения на состав продуктов гидролиза) выявлено, что при разложении кристаллов $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ не более 60 % гематит практически не обнаруживается, что обусловлено высокой скоростью выделения в газовую фазу газообразного продукта реакции - HCl блокирующий доступ кислорода к зоне реакции. С увеличением степени разложения хлорида железа,

скорость потока паров соляной кислоты снижается, что приводит к увеличению скорости диффузии кислорода газовой фазы в зону реакции и обеспечивает образование совместно с магнетитом гематита.

Результат 2 является новым, так как учитывая установленный диффузионный характер процесса термогидролиза в стационарном слое, для укрупненных исследований рекомендуется осуществлять процесс в печи кипящего слоя.

Результат 3 является новым, так как полученный при высокотемпературном гидролизе кристаллов хлористого железа, порошок характеризуется мелкой дисперсностью, однородным составом и магнитной восприимчивостью, что видно из результатов рентгенофазового, рентгеновского микроспектрального анализов, дифференциальной сканирующей калориметрии, сканирующей и просвечивающей микроскопии, а также изучением магнитной восприимчивости, которые представлены в работе.

Косвенно новизна полученных результатов подтверждается их публикацией в 4 журналах рекомендованных ККСОН МОН РК, 1 журнале, входящем в базу данных Scopus, изданной по результатам исследований монографией, апробацией на 7 международных научных конференциях различного масштаба и уровня, подачей в 2017 году 1 заявке на патент.

5. Оценка внутреннего единства полученных результатов.

Диссертационная работа обладает внутренним единством, системным подходом при проведении исследований, подчиненности исследований поставленным целям и задачам, логичностью, достоверностью данных, доказанностью выводов и заключений, сделанных автором, что выражается во взаимосвязи разделов диссертационной работы, довольно тщательным выбором методов исследований и анализа, обеспечивающих их достоверность.

6. Направленность полученных соискателем результатов на решение соответствующей актуальной проблемы, теоретической или прикладной задачи.

Представленная на рецензию работа является научным исследованием, в ней решаются теоретические задачи, которые стали основой решения прикладных задач.

В работе установлена возможность получения порошков оксидов железа различного состава.

Полученные автором закономерности протекания процесса высокотемпературного гидролиза хлористого железа позволяют решить актуальную прикладную задачу – разработку технологии и дальнейшую организацию на ее основе производства порошков оксидов железа в РК.

7. Подтверждение достаточной полноты публикации основных положений, результатов, выводов и заключения диссертации.

По теме диссертационной работы опубликовано 14 научных работ.

В работах:

Изучение процесса выщелачивания штейна плавки пиритного концентрата // Горный журнал Казахстана – 2016 г. - № 11. – С. 34-37 ISSN 2227-4766

Изучение процесса выщелачивания термически разложенного в вакууме пиритного концентрата // Вестник КазНУ. – 2016 г. - № 6. – С.448-454 ISSN: 1680 - 9211.

Приведены результаты гидromеталлургических исследований по получению растворов хлористого железа из пиритных концентратов переведенных в пирротины.

В работе: Combined technology of oxidized nickel ore processing // IMPC 2016: XXVIII International Mineral Processing Congress Proceeding, Canada. – 2016 – P. 1 – 11 ISBN: 978-1-926872-29-2

Приведены результаты по очистке растворов хлористого железа путем осаждения сульфидов цветных металлов сероводородом.

В работах:

Oxide powders production from iron chloride // CIS Iron and Steel Review. 2018 (Vol. 15) - №1 – pp. 28-32. ISSN 2072-0815 (Scopus)

Высокотемпературный гидролиз хлорида железа (II) // Горный журнал Казахстана. – 2016. - №1. – С. 41-46.

Получение порошков металлического и окисленного железа нанодисперсных размеров // Монография. Алматы. – 2017 г. – С. 150. ISBN 978-601-323-092-4

Получение нанопорошков оксидов железа методом восстановления хлоридов железа // Промышленность Казахстана, 2017, 1(100), с. 78-82

Термодинамический анализ получения порошков железа пирометаллургическим методом. // XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». – М.: ИМЕТ РАН 13-16 октября 2015 г. – С.286-287. ISSN 2413-3167

Технология получения порошков оксидов железа нанодисперсных размеров // XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». – М.: ИМЕТ РАН 13-16 октября 2015 г. – С.303-305. ISSN 2413-31671

Комплексная переработка бедных окисленных никелевых руд с получением порошков оксидов железа // XIV Российская международная конференция «Физико-химия и технология неорганических материалов». ». – М.: ИМЕТ РАН 17-20 октября 2017 г. – С.303-304. ISBN 978-5- 9500763-3-6

Приведены результаты термодинамических расчетов, механизма и кинетики процесса высокотемпературного гидролиза, физико-химических анализов продуктов гидролиза.

В работах:

Получение железосодержащих наноматериалов золь-гель методом // Международные Сатпаевские чтения «Научное наследие Шахмардана Есенова», Алматы 2017, С. 407-410.

Изучение физико-химических свойств нанопорошков оксидов железа, полученных металлургическим и химическим методами // Международные Сатпаевские чтения «Научное наследие Шахмардана Есенова», Алматы 2017, С. 411-415.

Приведены результаты исследований по получению порошков оксидов железа золь-гель методом.

В поданной заявке на патент Способ комплексной переработки бедных окисленных никелевых руд с получением порошков оксидов железа // Заявка на патент РК №2017/0597.1 от 14.07.2018 г. Описан способ переработки окисленных никелевых руд, путем сульфидизации окисленного никеля в присутствии пирита при плавке и перевода его в штейн, с дальнейшей гидрометаллургической переработкой штейна соляной кислотой, осаждения сульфида никеля из раствора сероводородом и высокотемпературным гидролизом хлористого железа с получением порошков оксидов железа.

8. Соответствие аннотации содержанию диссертации.

Аннотация диссертационной работы полностью соответствует содержанию диссертации и отражает все основные ее положения.

9. Недостатки по содержанию и оформлению диссертации.

По представленной для рецензирования диссертационной работе имеются следующие замечания и пожелания:

1. При выполнении рентгенофазового анализа с целью обоснования минералогического состава исследуемых продуктов использовано устаревшее аналитическое оборудование.

2. В разработанной аппаратурно-технологической схеме не описана аппаратура и направление утилизации избыточного тепла при конденсации паров соляной кислоты.

3. В экономических расчетах не указаны источники ценовых предложений (прайс-листы) на используемые материалы и теплоносители.

Указанные замечания и пожелания не снижают достоинства работы и не затрагивают ее основных положений, выводов и научных результатов.

10. Соответствие диссертации предъявляемым требованиям раздела 2 «Правил присуждения ученых степеней» Комитета по надзору и аттестации в сфере образования и науки РК.

Диссертационная работа Мотовилова Игоря Юрьевича на тему «Переработка растворов хлористого железа» представленная на соискание ученой степени доктора философии (PhD) по специальности «6D070900 - Металлургия» по актуальности, объему исследований, методологическому уровню, новизне полученных результатов, практической значимости

соответствует требований «Правил присуждения ученых степеней» Комитета по контролю в сфере образования и науки МОН РК, а ее автор Мотовилов Игорь Юрьевич является достойным претендентом на присуждение ученой степени доктора философии PhD по специальности «6D070900 - Металлургия».

Официальный рецензент
Старший научный сотрудник
Лаборатории глинозема и алюминия
АО «Институт металлургии и
обогащения»
кандидат технических наук

Бондаренко И.В.

Қолы/подпись	<u>Бондаренко И.В.</u>
растаймын / заверяю	
Бас ғылыми хатшы / Главный ученый секретарь	
«Металлургия және қон байыту институты» АҚ	
«03» 12 2018 ж.	<u>Бондаренко И.В.</u>

