



МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ
Федеральное государственное
бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»

Миусская пл., д. 9, Москва, 125047
Тел.: +7 (499) 978-86-60; Факс: +7 (495) 609-29-64
E-mail: pochta@muctr.ru; https://www.muctr.ru
ОКПО 02066492; ОГРН 1027739123224
ИНН/КПП 7707072637/770701001

25.03.2024 № 115-24.02/1492
на № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке

РХТУ им. Д.И. Менделеева

Щербина А.А.

25 марта 2024 г.



Отзыв на диссертацию Пермяковой Н.А.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

**ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева» на диссертацию Пермяковой Наталии Анатольевны
«Гидрометаллургическая технология стадийного извлечения редких
металлов и сопутствующих компонентов из пироклор-монацит-гётитовых
руд Чуктуконского месторождения», представленную на соискание ученой
степени кандидата технических наук по специальности
2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов**

Вовлечение в промышленную переработку новых видов редкометалльного минерального сырья для обеспечения потребностей отечественной промышленности в таких редких и стратегически важных металлах как ниобий, тантал, редкоземельные металлы (РЗМ), вольфрам, молибден, титан, марганец является важной стратегической задачей по развитию минерально-сырьевой базы РФ до 2035 года. В этой связи диссертационная работа Пермяковой Н.А., посвященная разработке технологии комплексной переработки руд Чуктуконского месторождения с извлечением ниобия, РЗМ, марганца и сопутствующих железа и фосфора, является, несомненно, актуальной и практически значимой.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, основных выводов, заключения, списка литературы, включающего 156 наименований, и примечания. Общий объем диссертации составляет 192 страницы, текст изложен на 179 страницах, приложение – на 13 страницах. Иллюстративный материал содержит 68 рисунков и 45 таблиц, включая 4 рисунка и одну таблицу в приложении.

Содержание работы.

Во введении сформулированы актуальность представленной работы, её цель, научная и практическая значимость, основные задачи и направления исследования, положения, выносимые на защиту.

Цель и задачи работы.

Целью диссертационной работы явилась разработка эффективных технологических решений селективного извлечения редких металлов – ниобия и РЗМ, из руд Чуктуконского месторождения и попутного извлечения сопутствующих компонентов – марганца, железа, (фосфора), обеспечивающих комплексность использования сырья.

Для достижения поставленных целей автором были решены следующие задачи:

- Изучены минералогические особенности исходной руды и установлена невозможность применения традиционных методов обогащения руд.
- Исследовано поведение основных: ниобия и РЗМ, и попутных: марганца, железа и фосфора, компонентов при переработке рудного материала с использованием кислотных и щелочных реагентов в разных технологических режимах.
- Разработан способ экстрактивного выщелачивания (ЭВ) для извлечения ниобия.
- Установлены оптимальные технологические режимы селективного извлечения РЗМ и ниобия из рудного материала.
- Предложена технология извлечения РЗМ и ниобия из руд Чуктуконского месторождения с попутным извлечением марганца, железа и фосфора.

В главе 1 представлен аналитический обзор о современном состоянии редкоземельной и ниобиевой отраслей в РФ и зарубежных странах. Рассмотрена минерально-сырьевая база этих металлов, конъюнктура рынка, производственные

мощности РФ и зарубежных стран, включая публикации 2022-2023 гг. В целом эта часть обзора дает полное представление о состоянии промышленного производства ниобия и РЗМ в РФ в сравнении с основными зарубежными производителями на текущий момент времени.

Заключительная часть литературного обзора посвящена рассмотрению известных способов переработки кор выветривания карбонатитов (КВК), к которым относятся руды Чуктуконского месторождения. Анализ этого материала показал, что на сегодняшний день не существует универсальной технологии для переработки КВК, а неосвоенность российской минерально-сырьевой базы КВК вызвана практически полным отсутствием отечественного опыта промышленной переработки этой рудной формации.

Глава 2 представляет собой методическую часть диссертационной работы, в которой подробно описаны методики проведения всех экспериментальных исследований, оборудование и реактивы, применяемые при их проведении, а также аналитическое обеспечение проводимых работ. Этот раздел диссертации дает полное обоснование **достоверности** полученных в диссертационной работе экспериментальных данных, обеспеченных использованием современного аналитического оборудования, применением различных методов исследования, а также согласованностью между собой большого количества экспериментально полученных данных.

В **главе 3** представлены данные по вещественному и минералогическому составу руды. Установлено, что минералами-концентраторами РЗМ являются монацит и двойные водные фосфаты группы крандаллита, ниобия – стронцио-, барио- и цериопирохлоры, марганца – псиломелан, пиролюзит и голландит. Породообразующие минералы представлены оксидами и гидроксидами железа, гётит, гематит. По составу преобладающей части главных и породообразующих минералов руды Чуктуконского месторождения идентифицированы как пирохлор-монацит-гётитовый минеральный тип.

Показано, что индивидуальными природными особенностями руд Чуктуконского месторождения, оказывающими негативное влияние на процесс обогащения являются: наличие в рудах более 20-ти минералов с индивидуальными текстурно-структурными особенностями, в том числе микро- и нанометрического размера, присутствие целевых компонентов в составе

нескольких минеральных формах, превалирование породообразующих минералов над минералами-концентраторами, гётитовая оболочка вокруг зерен монацита, заполнение пустот между кристаллами марганцевых минералов агрегатами железистых минералов, замещение центральной части зерен пирохлора гётитом, гематитовая внешняя пленка зерна пирохлора.

Экспериментально показано, что такая сложная структура приводит к неэффективности применения для руд традиционных методов обогащения: электромагнитной сепарации, гравитационного и флотационного обогащения. Поэтому руды Чуктуконского месторождения являются практически необогатимыми, а их переработка должна предусматривать вскрытие всей рудной массы химико-металлургическими методами, исключая стадию обогащения.

Глава 4 посвящена выбору способов вскрытия пирохлор-монацит-гётитовых руд Чуктуконского месторождения. Рассмотрены спекание с NaOH или KOH, сульфатизация концентрированной H_2SO_4 при 140-230°C, агитационное и автоклавное выщелачивание растворами HNO_3 .

Экспериментально показано, что при термохимическом вскрытии с NaOH или KOH не удается разделить ниобий и РЗМ, а также достичь высокого извлечения РЗМ в раствор (не более 30-40%) из-за образования ферритов РЗМ.

Высокотемпературная сульфатизация позволяет достичь высоких показателей по извлечению РЗМ, но не позволяет полностью сконцентрировать ниобий в твердой фазе в виде $NbOPO_4$.

При агитационном азотнокислотном выщелачивании степень извлечения РЗМ не превышала 60%, фосфор и железо загрязняли азотнокислый раствор, не протекало разложение пирохлора.

Лучшие результаты по вскрытию Чуктуконской руды были получены при автоклавном азотнокислотном выщелачивании 25%-ной HNO_3 в присутствии 5% об. H_2O_2 , давлении 15-18 атм, и последовательной выдержке в течение 1 часа при 160°C и 1 часа при 220°C. В процессе автоклавного выщелачивания нитраты редких земель и марганца переходят в раствор на 99,9 и 95-96%, соответственно, а в твердом остатке концентрируется на 99-100% ниобий в виде колумбитизированного пирохлора и труднорастворимые гидроксиферрофосфаты.

Процесс автоклавного азотнокислотного вскрытия руды с переводом РЗМ и марганца в раствор был принят в качестве основной операции технологической схемы извлечения этих двух компонентов из Чуктуконского минерального сырья.

Глава 5 посвящена переработке твердого остатка, содержащего основную массу ниобия, методом экстрактивного выщелачивания в системе $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HF}$ –50%-ный раствор три-н-бутилфосфата (ТБФ) в углеводородном разбавителе (УВР). Это второй базовый процесс, позволивший извлечь из твердого остатка ниобий, перевести его в ликвидный пентаоксид ниобия, а также сконцентрировать железо в железистом остатке, пригодном для дальнейшей переработки в железорудные окатыши. Для очистки ниобия от сопутствующего кремния, также сконцентрированного в твердом остатке автоклавного выщелачивания, предложена стадия обескремнивания обработкой осадка растворами NaOH . На этой стадии удаляется до 70% кремния, и, по-видимому, основная масса фосфора, связанного в гидроксоферрофосфаты. Таким образом, вторая базовая операция в сочетании с процессом обескремнивания позволила разделить все компоненты твердого остатка автоклавного выщелачивания на индивидуальные ликвидные продукты: пентаоксид ниобия, железистый остаток и щелочной раствор, содержащий кремний и фосфор, из которого при дальнейшей переработке может быть выделен фосфор в форме тринатрийфосфата.

Результаты главы 4 и 5 позволили сформулировать **научную новизну** диссертационной работы, которая заключается в следующих положениях:

- на основе минералогического и вещественного анализа проведено отнесение руд Чуктуконского месторождения к пироксид-монацит-гётитовому типу и обоснована их необогащаемость традиционными методами (магнитными, гравитационными, флотационными).
- Разработаны физико-химические основы вскрытия пироксид-монацит-гётитовых руд. Показано, что в условиях щелочной переработки методом спекания разложение минералов-концентраторов РЗМ сопровождается образованием ферритов РЗМ. Установлены условия образования фаз нетрадиционного состава: 40-45% железосодержащих минералов в составе руды, при 750°C , и массовом соотношении руда: $\text{NaOH/KOH} = 1:1\div 4$.
- Установлено, что состав ниобийсодержащих продуктов сульфатизации полиминеральной редкометалльной системы зависит от массового соотношения

фосфорсодержащих минералов и пирохлора, температуры процесса и расхода H_2SO_4 .

– Разработаны физико-химические основы автоклавного азотнокислотного вскрытия руд Чуктуконского месторождения с селективным переводом РЗМ и марганца в нитратный раствор и концентрированием всего ниобия в форме колумбитизированного пирохлора, железа и фосфора в форме труднорастворимых гидроксиферрофосфатов в твердом остатке.

– Определены и обоснованы условия экстрактивного выщелачивания ниобия из высокожелезистого ниобийсодержащего сырья в системе $\text{HF-H}_2\text{SO}_4$ –50%-ный ТБФ в октане при 20°C.

– Установлены основные закономерности соэкстракции кремния с ниобием трибутилфосфатом из фторидно-сульфатных сред в диапазоне концентраций кислот $0,33\div 7,43\text{M HF}$ и $7,04\div 11,04\text{M H}_2\text{SO}_4$ при суммарной кислотности 12M.

На основании проведенных исследований по вскрытию и селективному выделению основных компонентов Чуктуконской руды: ниобия, РЗМ, марганца, железа и фосфора с учетом известных литературных данных по экстракционному разделению РЗМ разработаны два варианта технологической схемы комплексной переработки руды Чуктуконского месторождения. Описание и технико-экономическая оценка целесообразности комплексной переработки руд Чуктуконского месторождения по предлагаемой технологии представлены в главе 6.

Для расчета эффективности предложенных технологических решений приведена географо-экономическая характеристика района месторождения, описаны основные технологические узлы, даны рекомендации по подбору основного и вспомогательного оборудования, приведена аппаратурно-технологическая схема, рассчитаны качественно-количественные показатели переработки руды, установлены расходные коэффициенты реагентов и ресурсов.

Технико-экономические расчеты показали, что промышленная реализация комплексной переработки руд Чуктуконского месторождения по предложенной технологии характеризуется следующими показателями эффективности: рентабельность инвестиций составляет 12,8% при сроке окупаемости 7,8 года по первому варианту (без выделения фосфора в виде ликвидного продукта) и 6,7% при сроке окупаемости 14,9 лет по второму варианту (с выделением фосфора). В

реализацию проекта по первому варианту потребуется вложить около 11,5 млрд руб., при этом среднегодовая чистая прибыль предприятия с производственной мощностью 100 тыс. т руды в год составит 1 256 млн. руб.

Материалы главы 6 обосновывают практическую значимость диссертационной работы, обусловленную разработкой технологии комплексной переработки руд Чуктуконского месторождения, обеспечивающей получение Nb_2O_5 металлургического качества, ликвидного железистого продукта, редкоземельной и марганцевой продукции. Разработанные технологические решения по комплексной переработке Чуктуконских руд могут служить основой для их вовлечения в промышленное освоение.

Теоретическая значимость работы заключается в обосновании на примере Чуктуконской руды направлений химико-металлургической переработки руд полиминерального состава и сложной структуры на основе ряда критериев для оценки химической устойчивости минералов, в том числе выбранного базового критерия – энергоплотности как отношения удельной энергии атомизации минерала к единице его объема, глава 3.

Сделанные по работе выводы полностью обоснованы. Положения, выносимые на защиту, соответствуют содержанию диссертации.

С результатами диссертационной работы Пермяковой Н.А. следует ознакомить следующие научные, учебные и производственные организации: Томский политехнический университет, Уральский федеральный университет им. Первого президента России Б.Н. Ельцина, Санкт-Петербургский горный университет Императрицы Екатерины II, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Университет науки и технологий МИСИС, МИРЭА – Российский технологический университет – Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, АО «ГИРЕДМЕТ», АО «ВНИИХТ», ФГБУН «Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов», ФГБУН «Институт химии и химической технологии СО РАН», ОП ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр РАН» «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева», ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», АО «Группа компаний «Русредмет», АО «Сибирский химический комбинат», ОАО «Соликамский магниевый завод» и др.

Автореферат и публикации (7 статей в научных журналах, 4 в журналах из перечня рецензируемых научных изданий ВАК РФ, 1 патент РФ на изобретение, 14 тезисов докладов на Международных и Российских конференциях различного уровня) достаточно **полно отражают содержание диссертации**.

По работе имеются следующие **замечания**.

1. На стр. 55 приведены формулы для расчета «выхода твердого остатка» и «степени извлечения» компонента. Однако в тексте описания формул не отражено, каким образом при расчете учитывали влажность остатка и объем фильтрата, удерживаемого осадком на фильтре?
2. Стр. 68. При определении кислотности или щелочности растворов потенциометрическим титрованием со стеклянным электродом указана точность определения pH раствора – $\pm 0,04$ единицы. Следовало бы указать точность определения концентрации соответствующей кислоты или щелочи.
3. Традиционной операцией после спекания фосфорсодержащего редкоземельного сырья с NaOH является отмывка тринатрийфосфата водой т.е. отмывка спёка от фосфора. Затем гидроксиды РЗЭ растворяют в подходящей кислоте, отделяя их от других компонентов (в случае переработки Чуктуконской руды – отделение от гидратированного оксида ниобия). Согласно исследованиям, описанным в разделе 4.2, продукт после спекания руды с NaOH, сразу растворяли в 23-25% HCl без предварительной отмывки фосфора водой. Очевидным результатом такого процесса оказалось низкое выделение РЗЭ в раствор и загрязнение такого раствора значительным количеством фосфора, табл. 4.2-4.5. Почему в данном случае не проводили предварительную отмывку спёка от фосфора, что привело к конечному негативному результату по выделению РЗЭ из Чуктуконской руды, хотя в дальнейшем при переработке кека от автоклавного азотнокислотного выщелачивания после спекания последнего с NaOH фосфор в виде тринатрийфосфата отмывали водой?
4. При автоклавном азотнокислотном вскрытии руды предложено для восстановления четырехвалентного марганца до двухвалентного использовать 5% об. H_2O_2 . Пять процентов, от какого объема – объема азотной кислоты, пульпы, только жидкой фазы? Пероксид водорода, какой концентрации? Судя по плотности ~ 31-32%. А если H_2O_2 меньшей концентрации? Тогда сколько? Следовало бы указать либо мольное отношение $\text{MnO}_2:\text{H}_2\text{O}_2$, которое необходимо

достичь для полноты протекания реакции восстановления, либо какую концентрацию H_2O_2 необходимо создать в жидкой фазе. По реакции 4.9 в автоклаве выделяется кислород. Каково его воздействие на элементы пульпы и безопасность проведения процесса?

5. Не понятно, почему определение минимального времени экстрактивного выщелачивания было установлено в процессе экстракции из фторидно-сернокислого раствора, содержащего 3,5 г/л Nb, 50%-ным раствором ТБФ в октане при соотношении О:В=1:2 в отсутствие твердой фазы в экстракционной системе. Минимальное время экстракции, согласно данным табл.5.4, составило 5 мин. Следует ли из этого считать, что скорость выщелачивания Nb из твердой фазы выше, чем скорость экстракции ниобия 50%-ным ТБФ, и не зависит от соотношения Т:Ж для водной и органической фаз, а лимитирующей стадией является перенос экстрагируемого комплекса из водной в органическую фазу?
6. При проведении экстрактивного выщелачивания оценивались ли потери экстрагента за счет адсорбции на твердой фазе? На стр. 64 приведена следующая фраза: «При ЭВ (экстрактивном выщелачивании) не происходит изменения объемов органической и водной фаз». Как это было установлено, учитывая, что определенный объем в системе занимает твердая фаза, а затем ее промывают пятикратным объемом воды?
7. Исходный кек после азотнокислотного автоклавного выщелачивания содержит 8,70% масс. P_2O_5 (стр. 118). Конечный ниобиевый продукт, согласно табл. 5.8, не содержит P_2O_5 . Железистый остаток после экстрактивного выщелачивания содержит 0,18% масс. P_2O_5 (стр.128). Где, на какой стадии выводится основная масса фосфора, и какова его дальнейшая судьба в соответствии с предложенной схемой?
8. В соответствии со схемой комплексной переработки, рис. 6.2, из руд Чуктуконского месторождения планируется производить четыре конечных ликвидных продукта: пентаоксид ниобия, коллективный редкоземельный концентрат, диоксид марганца и железистый остаток. Из этих четырех конечных продуктов в диссертационной работе реально получены и охарактеризованы два из них: оксид ниобия и железистый остаток. Следовало бы, хотя бы в лабораторных масштабах, получить два других конечных продукта – коллективный редкоземельный концентрат и диоксид марганца и подтвердить их

характеристики, которые заложены в технико-экономические расчеты главы 6. Также, по-видимому, следовало бы в варианте 1 переработки руды, табл. 6.4, предусмотреть выделение фосфора, может быть в виде того же тринатрийфосфата, как пятого ликвидного продукта, что только бы улучшило комплексность переработки этого вида сырья.

Высказанные замечания не затрагивают существа работы, не снижают ее общую положительную оценку, и имеют скорее характер пожеланий при продолжении исследований в данном направлении.

По своему содержанию диссертационная работа Пермяковой Н.А. соответствует паспорту специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов в части направления исследований «4. Способы разложения сырья различных видов с переводом целевых компонентов в подвижное (удобное для дальнейшей переработки) состояние. 5. Очистка и концентрирование рудных щелоков, газообразных и твердых продуктов разложения рудных концентратов и других видов сырья».

Диссертация Пермяковой Н.А. представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные технические решения по комплексной переработке руд Чуктуконского месторождения с получением соединений ниобия, редкоземельных металлов, марганца, железа и фосфора в виде высоколиквидных продуктов. Внедрение этих технологических решений в производственную практику внесет значительный вклад в развитие редкометалльной промышленности.

По актуальности, новизне и практической значимости диссертация соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе критериям, установленным пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842 (с изменениями), а ее автор, **Пермякова Наталия Анатольевна**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Отзыв на диссертацию и автореферат Пермяковой Н.А. обсуждены на заседании кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» 22 марта 2024 года, протокол № 9.

Отзыв подготовили:

Степанов Сергей Илларионович, заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, доктор химических наук, профессор, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл. д.9.

Телефон раб.: +7(495) 496-76-09

E-mail: stepanov.s.i@muctr.ru

Бояринцев Александр Валентинович, доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, кандидат химических наук, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл. д.9.

Телефон раб.: +7 (495) 496-76-09

E-mail: boiarintsev.a.v@muctr.ru

Заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, доктор химических наук, профессор

С.И. Степанов

«25» марта 2024 г.

Доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, кандидат химических наук

А.В. Бояринцев

«25» марта 2024 г.

Подписи Степанова С.И. и Бояринцева А.В. удостоверяю:

Ученый секретарь РХТУ им. Д.И. Менделеева



Н.А. Макаров

«25» 03 2024 г.