

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Муслимовой Александры Валерьевны «Извлечение редкоземельных элементов из монацитового концентрата», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Представленная на отзыв диссертацию посвящена исследованию состава монацитового концентрата (МК) с базы хранения ГКУ СО «УралМонацит» и разработке оптимальной технологии его переработки с извлечением урана, тория, РЗЭ и сопутствующих примесей, в том числе, железа, кальция, алюминия и др.

Учитывая, что составе Красноуфимского МК находится примерно 800 различных партий концентрата из различных источников, которые отличаются по минеральному составу от партии к партии, для его переработки нельзя было без дополнительных исследований применить существующие промышленно освоенные технологии. Поэтому для выбора оптимальной технологии необходимо было изучить минералогические особенности исходного сырья, установить закономерности его взаимодействия с используемыми для вскрытия реагентами – азотной и серной кислотами, гидродифторидом аммония и его смесью с серной кислотой, и предложить технологическую схему переработки.

Работа выполнена в рамках программы «Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов» государственной программы РФ «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности», ГК № 13411.0924800.05.026 «Разработка промышленной технологии дезактивации суммарного концентрата РЗМ, полученного при переработке минерального и техногенного сырья», хозяйственных работ с АО «СХК», АО «ВНИИХТ», ООО «Интермикс Мет», при финансовой поддержке Минобрнауки России, Государственное задание № 10.3031.2017/ПЧ от 31.05.2017 г.

Работа является актуальной, так как посвящена усовершенствованию технологии переработки МК с извлечением из него концентрата РЗЭ при снижении объемов ЖРО, в первую очередь тория.

Научная новизна:

Установлены условия переработки МК, позволяющие на стадии выщелачивания избирательно извлекать в раствор сульфаты редкоземельных элементов, оставив в нерастворенном остатке более чем на 98% торий и титан в виде пирофосфатов, и железо в виде фосфатов.

Термогравиметрическим методом установлена стадийность взаимодействия МК и его основных составляющих с гидродифторидом аммония, определены кажущиеся энергии активации стадий процесса. Показано, что при взаимодействии МК с гидродифторидом аммония в первую очередь в реакцию вступают примесные минералы концентрата, и лишь затем – монацит. Часть выделяющейся фосфорной кислоты реагирует с компонентами расплава с образованием, в частности, фосфата железа, а часть, переходя в пирофосфорную кислоту, образует пирофосфат тория.

Доказано, что при сульфатизации продукта гидрофторирования МК образуется пирофосфат титана.

Практическая значимость: Разработан фтораммонийно-сернокислотный способ переработки МК и подобраны оптимальные условия, позволяющие селективно извлекать РЗЭ в раствор, оставляя до 97,3 % тория в нерастворимом остатке.

Предложена принципиально новая технологическая схема переработки МК фтораммонийно-сернокислотным способом. Получен акт о реализации научных положений диссертации от АО «СХК».

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальной части, включающей 3 главы, посвященные исследованию по переработке МК и разработке технологической схемы его переработки, выводов, списка литературы. Работа изложена на 190 страницах, включая 66 рисунков, 39 таблиц, два приложения. Список литературы включает 125 наименования.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость работы.

В **главе 1** подробно проведен анализ известных в литературе способов переработки МК, их достоинства и недостатки. Подробно описана технология сернокислотного выщелачивания и технология переработки сплавлением с дигидрофторидом аммония, приведены химические реакции протекающих процессов. Сделан вывод, что технология переработки МК сильно зависит от минералогического состава примесей, в первую очередь – от трудноразлагаемых кремнийсодержащих, типа харгинита.

В **главе 2** приведен фракционный, элементный и рентгенофазовый анализ состава пробы исследуемой партии МК. С использованием метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) получен энергодисперсионный спектр элементов в минерале и его состав в точке, а также рассмотрен характер распределения основных химических элементов по профилю поверхности. По результатам исследования установлено, что часть кремния в нем находится в виде вростков минералов-силикатов в минерал монацита, что является характерной особенностью этого монацита, определяющей технологию его переработки.

Для эффективного удаления кремния с целью увеличения выхода РЗЭ во фториды, а также разложения трудновскрываемой кристаллической решетки самого монацита рекомендовано проведение исследований по фторированию МК.

В **третьей главе** приведены результаты термодинамических расчетов процессов взаимодействия монацитового концентрата и его основных составляющих с гидрофторидом аммония и исследований закономерностей этих процессов термогравиметрическим методом. Часть экспериментов, в том числе по определению кинетических параметров гидрофторирования, проведена с использованием синтезированного фосфата неодима моноклинной сингонии как одного из компонентов монацита. При этом получено, что при взаимодействии фосфата неодима с гидрофторидом аммония получаемый продукт содержит фазы фторида неодима (58 мас. %), фосфата неодима (3 мас. %), и дифторфосфата аммония (39 мас. %). Термогравиметрические исследования проведены также для смесей «фосфат неодима – гидрофторид аммония – оксид железа (III)» и «монацитовый концентрат – гидрофторид аммония», определены основные стадии этих процессов.

В **главе 4** приведены результаты исследования извлечения РЗЭ из монацитовых концентратов автоклавным азотнокислотным, сернокислотным и фтораммонийно-сернокислотным способами. Показано, что при кислотном разложении монацитового

концентрата азотной кислотой под давлением и серной кислотой максимальные степени извлечения РЗЭ составили 56,3 и 88,4 %, соответственно. При фтораммонийно-сернокислотном способе при подобранных оптимальных условиях на стадии обработки продуктов сульфатизации водой при температуре 20°C удалось добиться сквозного извлечения в раствор РЗЭ на уровне 94,0-99,0 %, оставив в нерастворенном остатке до 97,3 % тория, 90,1 % железа и 79,8 % фосфора.

В главе 5 изложены результаты исследований образцов продуктов гидрофторирования и последующей сульфатизации монацитового концентрата методами СЭМ и рентгенофазового анализа. Показано, что при измельчении продуктов в процессе гидрофторирования железо и торий в большей степени присутствуют в областях с повышенным содержанием фосфора, причем практически весь фосфор расположен на поверхности вновь образованной малорастворимой фазы в виде фосфата железа и пирофосфата тория. После сульфатизации и выщелачивания фосфор в значительной степени остается в нерастворенном остатке, а области его распределения совпадают с областями распределения титана и железа.

Приведена принципиальная блок-схема процесса фтораммонийно-сернокислотной переработки монацитовых концентратов.

В приложении приведены аппаратурно-технологическая схема фтораммонийно-сернокислотной переработки монацитового концентрата, рассчитан материальный баланс процессов гидрофторирования и сульфатизации, приведено распределение тория по потокам, проведен подбор оборудования, представлены экономические показатели переработки.

Основные выводы диссертации обоснованы и логично вытекают из содержания работы.

По работе имеются следующие замечания:

1. На стр. 74 описывается **калориметрический** метод анализа РЗЭ и тория с использованием **фотокалориметра** КФК-3КМ. Непонятно, это грамматическая ошибка, описка, или незнание приборов и методов анализа ??? (ибо на стр. 83 эти же термины повторяются. **Калориметрический** метод измеряет количество теплоты, а *колориметрический* метод, который использует автор, основан на измерении интенсивности окраски исследуемого раствора.

2. На стр. 83 описана методика определения концентрации РЗЭ и тория в органической фазе расчетом по разнице содержания металла в водной фазе до и после «выщелачивания» (нужно-экстракционного извлечения). Но эта методика позволяет правильно определять состав экстракта только при соотношении фаз О:В=1:1, при больших соотношениях фаз эта методика не работает, поэтому непонятно, как определялся состав экстракта в табл. 4.7?

3. На стр. 98-102 автор описывает проведение экстракционной очистки азотнокислых растворов РЗЭ от тория и урана с использованием 100% ТБФ:

-из табл. 4.6 следует некорректный вывод о влиянии концентрации азотной кислоты на коэффициенты распределения РЗЭ, так как не приведено содержание азотной кислоты ни в одном из исследуемых продуктов, включая исходный раствор.

-из табл. 4.7 непонятно, как автор рассчитывал коэффициенты распределения РЗЭ и тория, так как составы равновесных фаз не приведены;

- нелогичен выбор соотношения фаз и числа ступеней при проведении противотока - так как эти параметры выбирают графическим методом расчета по изотерме при заданных параметрах рабочей линии.

4. В приложении 2, стр. 189, приведена технико-экономическая оценка предполагаемого производства по переработке 2000 т МК в год с использованием разработанного фтораммонийно-серноокислотного метода. Расчет выполнен по ценам на РЗО 2013 года, что некорректно, так как в настоящее время цены на РЗЭ-продукцию существенно изменились. Так на оксиды церия и лантана, составляющие более 70% от состава РЗК в МК, цена снизилась в 3 раза, оксиды неодима и празеодима - на 30%, на оксид европия - в 10 раз, и т. д.

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

Достоверность полученных автором результатов подтверждается тем, что в работе использованы современные физико-химические методы анализа (РФА, рентгенофлюоресцентный, сканирующей электронной микроскопии, нейтронно-активационный). Часть анализов проведена в сертифицированных лабораториях. При анализе результатов учтены величины стандартных отклонений и погрешности эксперимента.

Результаты работы не противоречат современным научным представлениям об основных закономерностях переработки РЗ - сырья, содержащего торий.

Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения в научных и образовательных организациях, в частности, в Томском политехническом университете, РХТУ им. Менделеева, а также на радиохимических предприятиях, имеющих заинтересованность в развитии редкоземельного производства (АО «Сибирский химический комбинат», АО «Чепецкий механический завод», ФГУП «Горно-химический комбинат»).


Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Результаты работы представлены в материалах 2 статей в журналах, включенных перечень рецензируемых научных изданий ВАК, и 2 – в журналах, включенных в базы цитирования Scopus и Web of Science, 14 тезисах докладов на конференциях различного уровня, главах в двух монографиях. По результатам исследований получено 4 патента РФ.

По своему содержанию диссертационная работа Муслимовой Александры Валерьевны соответствует паспорту научной 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 разложения сырья различных видов с переводом целевых компонентов в подвижное (удобное для дальнейшей переработки) состояние. Снижение отходности производств, фиксация отходов в виде малоподвижных, безопасных для окружающей среды соединений или трансформация их в полезные продукты».

Диссертация Муслимовой Александры Валерьевны представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные технологические решения задачи переработки монацитовых концентратов, имеющей существенное значение для экономики и экологии страны. По актуальности, новизне, 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 ее автор, Муслимова Александра Валерьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Зам. генерального директора по науке общества с ограниченной ответственностью «Лаборатория Инновационных Технологий» (ООО «ЛИТ») ГК «Скайград», кандидат технических наук (специальность 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов)

 Галиева Жанетта Николаевна

Адрес организации: 141090, Московская область, город Королев, микрорайон Юбилейный, Пионерская улица, дом 1/4, помещение XXXIX комната № 13


Тел. оппонента: +7 (926)-076-04-83

E-mail: zgalieva@gmail.com

Подпись Галиевой Жанетты Николаевны удостоверяю:

Генеральный директор ООО «ЛИТ»

«4» июня 2019 г.

 Солодовников А.В.