

## ОТЗЫВ

официального рецензента на диссертационную работу  
**Джуманкуловой Салтанат Карабаевны**  
на тему: «**Разработка гидрометаллургической технологии переработки ванадийсодержащих руд Большого Каратау**»,  
представленную на соискание степени доктора философии (PhD) по  
специальности «6D070900 – Metallurgia»

### **1. Актуальность темы исследования и ее связь с общенаучными и общегосударственными программами**

В настоящее же время, когда требования рынка металлов и его стандарты повышаются, резко увеличился спрос именно на ванадий и ванадийсодержащие стали.

В Кызылординской области сосредоточено около 40% мировых промышленных запасов ванадия и среди них имеются достаточно перспективные месторождения ванадийсодержащих руд Большого Каратау такие как Баласаускандык, Курумсак с содержанием ванадия 0,8-1,2%.

Из обзора научной литературы выявлено, что руды имеют сложный вещественный и минералогический состав и являются труднообогатимыми. Показана история исследований по разработке рациональной технологии извлечения ванадия из руд. Первые работы были (1950 г.) осуществлены в лабораториях Института геологических наук КазФАН СССР, Казахского горно-металлургического института (ныне КазНТУ им. К.И. Сатпаева).

В 1969-1971 гг. в ИМиО АН КазССР под руководством академика А.М. Кунаева были проведены пирометаллургические исследования и разработан способ переработки сланцев Большого Каратау. При этом сланцы Каратау определялись как чисто ванадийсодержащие руды. Это было подтверждено промышленными испытаниями ПО НДФЗ (1985-1987 гг.) и Госплан СССР рекомендовал использовать ванадиевые кварциты в качестве флюса при производстве желтого фосфора.

Анализ существующих схем переработки ванадиевых руд (кучное, автоклавное выщелачивание и др.) на базе м. Баласаускандык показал их низкую степень извлечения ванадия.

Поэтому, актуальность проведения диссертационного исследования в плане создания технологии переработки руд гидрометаллургическим способом и собственного производства ванадия в Казахстане очевидна.

Диссертационная работа выполнена в рамках грантового финансирования научных исследований на 2015-2017 годы по теме: «Разработка инновационной технологии переработки ванадиевых руд Казахстана» на кафедре «Металлургия и обогащение полезных ископаемых» КазНТУ имени К.И. Сатпаева, в Институте геологических наук имени К.И. Сатпаева.



## 2. Степень новизны научных результатов

В результате комплексного исследования вещественного и минералогического составов ванадийсодержащих руд выявлен неравномерный и рассеянный характер распределения ванадия, а также определена его валентность в исследуемых рудах. Установлено, присутствие в рудах трех-, четырех валентного ванадия, что делает невозможным выщелачивание данных руд в кислой либо щелочной средах. В частности, установлено преобладание (70%) в ванадийсодержащих рудах Большого Каратау следующих минералов: сульванит ( $\text{Cu}_3\text{VS}_4$ ), патронит ( $\text{V}^{4+}(\text{S}_2^{2-})_2$ ), бариевый роскоэлит  $((\text{K},\text{Ba})(\text{V}^{3+},\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2[(\text{Si}_{4-n}\text{Al}_n)_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2)$ , черныхит  $((\text{Ba},\text{K},\text{NH}_4)(\text{V}^{3+},\text{Al},\text{Mg})_2[(\text{Si}_{4-n}\text{Al}_n)_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2)$ , ванадийсодержащие мусковит и фенгит  $((\text{K},\text{Ba},\text{Ca})(\text{Al},\text{Mg},\text{V}^{3+},\text{Fe})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$ . Содержание ванадия в ванадийсодержащих рудах месторождения Баласаускандык составляет 0,77 мас.%, в рудах месторождения Курумсак – 1,37 мас.%

В диссертации получены следующие новые научные результаты:

– новые данные по характеристикам окисленной ванадийсодержащей руды месторождений Баласаускандык и Курумсак. Показано, что ванадий в этих рудах распространен рассеянно, неравномерно по количеству и представлен в труднорастворимых двух, трех и четырехвалентной формах.

– впервые исследован механизм процесса серноокислотного выщелачивания обожженной руды в присутствие пероксида водорода. Установлено, что:

– в условиях окислительного обжига руды совместно с карбонатом и хлоридом натрия в интервале температур обжига 700-850°C, продолжительности  $\tau=2$  ч, достигается полное сгорание угля и получение огарка с высокой концентрацией в нем легкорастворимой пятивалентной формы ванадия в виде мета- ( $\text{NaVO}_4$ ), орто- ( $\text{Na}_3\text{VO}_4$ ) и пированадата натрия ( $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ );

– установлено положительное влияние пероксида водорода на последовательность реакций окисления ванадия с переходом трех-, четырехвалентного ванадия до пятивалентного состояния, что положительно влияет на полноту извлечения ванадия в кислой среде, при этом значения убыли энергии Гиббса реакций увеличиваются в 2,5 раза по сравнению с данными, полученными при выщелачивании без окислителя. Максимальное извлечение ванадия в раствор (~80%) в условиях выщелачивания огарка достигается при следующих оптимальных параметрах: расход  $\text{H}_2\text{O}_2=10\%$  от массы огарка,  $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}=10\%$ , температура – 65°C, Т: Ж=1:4,  $\tau=1$  ч.

– впервые установлены кинетические закономерности и механизм процессов электрохимического выщелачивания различных ванадийсодержащих материалов в зависимости от влияния концентрации серной кислоты, продолжительности, отношения Т:Ж, температуры и



плотности тока, характеризующие протекание процессов в диффузионной области и их лимитирование ростом пленок нерастворимых продуктов реакции (оксидов, сульфатов металлов) на поверхности зерен.

Впервые исследовано электрохимическое окисление и выщелачивание ванадия из руд в анодной зоне. В анодной зоне создается сильная окислительная среда за счет кислорода и происходит активация серной кислоты. При этом установлены значения оптимальных параметров электрохимического окисления: анодная плотность тока –  $200 \text{ А/м}^2$ , температура –  $65^\circ\text{С}$ , продолжительность процесса – 1 час, соотношение фаз Т:Ж=1:4, концентрация серной кислоты – 10%. Проведенные при установленных параметрах исследования показали, что степень извлечения ванадия из необожженных ванадийсодержащих руд в раствор составила 59-70,1%, а из предварительно обожженных руд – 90,9-92,1%.

Впервые доказана эффективность использования электрохимически активированного раствора при выщелачивании ванадия из руд. По уровню интенсификации процесса выщелачивания электрохимическая активация в анодном пространстве не уступает по своему действию сильным химическим окислителям, например, пероксиду водорода.

### **3. Соблюдение в диссертации принципа самостоятельности**

Теоретические результаты, изложенные в диссертации, получены автором самостоятельно и совместно с соавторами опубликованных работ. Автор принимал непосредственное участие в проведении экспериментов, обработке и обобщении научных результатов, в проведении укрупненных испытаний и формулировке выводов. Автор выступал на международных конференциях с материалами статей и тезисов по теме диссертационной работы.

### **4. Степень обоснованности и достоверности каждого результата, вывода и заключения соискателя, сформулированных в диссертации**

Для полноты извлечения ванадия из ванадийсодержащих руд Большого Каратау диссертант предлагает выщелочить тонко измельченную руду серной кислотой в присутствии окислителя (пероксида водорода) или активированной серной кислотой в анодной зоне при постоянном токе плотностью  $200 \text{ А/м}^2$ . При использовании активированного выщелачивающего раствора степень извлечения ванадия в раствор с значительно выше (92,1%), чем при использовании окислителя (80%). Необходимо отметить, что активированным выщелачивающим раствором можно окислить и выщелочить другие ценные составляющие компоненты, присутствующие в трудновоскрываемых, труднообогатимых рудах.

Достоверность полученных результатов обоснована применением диссертантом комплекса современных методов исследования и анализа, в том числе, полуколичественный рентгенофазовый, химический,



термический анализы исходных материалов и продуктов. При проведении исследований использованы стандартные и нестандартизированные лабораторные, укрупненно-лабораторные оборудования: планетарная шаровая мельница (Retsch PM-100); муфельная печь (СНОЛ-1,4.2,5.1,2/12,5 – И1); циркуляционный термостат жидкостной (ТЖ-ТС-01М-150); механические мешалки с регулируемым числом оборотов; вакуумный насос; сушильный шкаф; электролизер для электрохимического окисления.

#### **5. Соблюдение в диссертации принципа внутреннего единства**

Диссертационная работа обладает внутренним единством, обусловленным общей целенаправленностью работы на достижение цели. Теоретические положения и практические результаты логически взаимосвязаны. Все разделы работы объединены основной задачей, которой является разработка гидрометаллургической технологии переработки ванадийсодержащих руд Большого Каратау.

**6. Практическая и теоретическая значимость научных результатов** состоит в том, что на основании результатов проведенных экспериментов предложена принципиально новая конкурентоспособная технология переработки ванадийсодержащих руд. Использование в технологической схеме электрохимической активации позволяет значительно повысить окислительную способность выщелачивающих растворов без использования химического окислителя (пероксида водорода). Данная технология позволит перерабатывать сложные и трудновскрываемые ванадиевые руды Большого Каратау и расширит сырьевую базу отечественного производства металла.

#### **7. Соблюдение в диссертации принципа академической честности**

В диссертационной работе соблюден принцип академической честности, имеются все ссылки на использованные источники. Результаты работы апробированы 1 публикацией в международном журнале, входящем в базу данных Scopus, 3 статьями в журналах, рекомендованных ККСОН МОН РК, 5 международных конференциях в виде устных докладов.

#### **8. Замечания и предложения**

1. Электрохимическое выщелачивание сопровождается разложением воды с выделением водорода и кислорода как указано в работе. Какой количественный выход газов? На установке не показана система удаления газов.

2. В работе недостаточно полно приведены экономические расчеты рентабельности производства.

3. Необходимо было бы провести исследования в более больших аппаратах.

4. Необходимо было бы оформить заявку на изобретения.

5. В работе отсутствует влияние трехвалентного железа на окисление ванадийсодержащих руд.

6. Не показаны химические составы получаемых продуктов, таких как технического пентаоксида ванадия и гидрошлама ( $\text{SiO}_2$ , C).

Отмеченные замечания не снижают актуальность и качество проведенных исследований.

### 9. Заключение о возможности присуждения степени доктора философии (PhD), доктора по профилю

Диссертационная работа «Разработка гидрометаллургической технологии переработки ванадийсодержащих руд Большого Каратау» по содержанию и оформлению соответствует всем требованиям, предъявляемым к диссертационным работам, а ее автор Джуманкулова С.К. заслуживает присуждения степени доктора философии (PhD) по специальности «6D070900 – Metallurgy».

Официальный рецензент,  
академик НАН РК, д.х.н., лауреат  
Госпремии РК, заведующий  
лабораторией электрохимических  
технологий АО «Институт топлива,  
катализа и электрохимии им. Д. В.  
Сокольского»

