

## ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу Анисоняна Карена Григорьевича «Физико-химические основы магнетизирующего обжига лейкоксеновых руд и концентратов для разделения лейкоксена и кварца магнитной сепарацией», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальностям: 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов», 05.17.11 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

**Актуальность темы работы.** Проблемы титанового сырья является для России весьма важной, т.к. после распада СССР сырья с требуемыми свойствами на территории России не осталось и его приходится ввозить из-за границы. Ярегское месторождение является крупнейшим источником титанового сырья в России. Однако особенности его минерального состава, не отвечающие требованиям, предъявляемым к титановому сырью существующими технологиями, не позволяют использовать Ярегские лейкоксеновые руды без предварительной обработки. Основной проблемой при этом является разделение рутила и кварца, которая осложняется еще и тем, что около половины кварца находится в тесном прорастании с рутилом, образуя зерна лейкоксена. Проблемы, возникающие при разделении лейкоксена и кварца, связаны с близостью тех физических свойств этих минералов, на которых основаны методы флотации и сепарации. Решением этого вопроса различные научные коллективы занимаются с 60-х годов 20-го века. Однако, до сих пор решить эту проблему не удалось. В связи с этим настоящая работа является актуальной.

**Целью** диссертации явилась разработка физико-химических основ процесса магнетизирующего обжига лейкоксеновых руд и концентратов, которые позволяют провести удаление свободных зерен кварца из концентрата методами магнитной сепарации.

### Основные положения, выносимые на защиту

1. Основные закономерности восстановления лейкоксенового концентрата в интервале температур 600-1500°C водородом и твердым углеродом.



2. Особенности фазовых превращений, протекающих при восстановительном обжиге лейкоксенового концентрата газообразным восстановителем и углеродом.

3. Механизм возникновения магнитных свойств титансодержащих фаз в процессе восстановительного обжига.

4. Особенности формирования твердых растворов на основе фаз Магнели, обладающих магнитными свойствами, при магнетирующем обжиге лейкоксенового концентрата.

5. Результаты исследований по разделению лейкоксена и кварца при магнитной сепарации продуктов магнетирующего обжига лейкоксенового концентрата, а также распределение  $TiO_2$  по фракциям в зависимости от напряженности магнитного поля.

6. Новая принципиальная технологическая схема обогащения лейкоксеновых руд и концентратов с получением титанового концентрата, содержащего до 63-65%  $TiO_2$ .

В первой главе автором выполнен литературный анализ МСБ титанового сырья России, а также его особенности и перспективы использования. Подробно рассмотрены особенности титановой руды Ярегского месторождения. Сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе представлены характеристика исходных материалов и реагентов, использованных при выполнении исследований, изложены методики и описаны лабораторные установки для восстановительного обжига и магнитной сепарации, а также используемые в работе методы анализа. В работе были использованы современные методы анализа: оптическая микроскопия (CarlZeiss AxioScore A1); рентгенофазовый анализ (ДРОН-3М, излучение  $CuK\alpha$ ); спектральный и химический анализы.

В третьей главе диссертационной работы проведено изучение вещественного состава лейкоксенового концентрата, выполнена термодинамическая оценка возможных реакций при его восстановлении. Представлены результаты исследований по восстановлению концентрата как газообразным (водород и его смеси с углекислотой), так и твердым (углерод) восстановителем. Стоит отметить, что наиболее значимым результатом является выявление химизма процесса



магнетизирующего обжига, а именно, восстановление железа до металлического состояния из железосодержащих фаз Магнели ( $\text{FeTi}_{n-1}\text{O}_{2n-1} - \text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ). Исходные зерна лейкоксена содержат около 3%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , распределенного по всему объему титансодержащих зерен, что в последствии и сыграет роль в придании им магнитных свойств.

В четвертой главе диссертации на основе установленных оптимальных условий магнетизирующего обжига был изучен характер распределения и условия разделения кварца и лейкоксена при электромагнитной сепарации. Показана возможность получения концентрата с содержанием  $\text{TiO}_2$  до 63-65%. Повышение концентрации титана в данном продукте представляется возможным лишь путем химического воздействия на зерна лейкоксена. Кроме того, стоит отметить, что соискателем показана возможность использования разрабатываемого процесса (совместно с предварительным гравитационным удалением пустой породы классов крупности +1,0) применительно к рудному лейкоксеновому сырью, что неоспоримо может стать альтернативным вариантом по отношению к флотационному обогащению.

**Новизна полученных результатов.** В диссертации разработан новый научно обоснованный процесс разделения зерен лейкоксена и свободного кварца, основанный на применении магнетизирующего обжига с последующей магнитной сепарацией, позволяющий получать титановый концентрат с содержанием  $\text{TiO}_2$  до 65%. Разработка этого процесса основана на физико-химических исследованиях восстановления лейкоксенового концентрата и руды, в ходе которых установлена роль железа в придании магнитных свойств продуктам магнетизирующего обжига. Так же установлен механизм возникновения магнитных свойств у титансодержащих фаз в процессе восстановления, который обусловлен выделением ультрадисперсных частиц металлического железа в результате распада железосодержащих твердых растворов на основе фаз Магнели, протекающий при охлаждении продуктов обжига. Кроме того выявлены общие закономерности процессов, протекающих при восстановлении лейкоксенового концентрата как твердым, так и газообразным восстановителями.

**Практическое значение результатов работы.**



Разработана принципиальная технологическая схема обогащения Ярегского лейкоксенового концентрата, позволяющая отделить свободный кварц от зерен лейкоксена, и тем самым повысить содержание  $TiO_2$  в концентрате до 63-65%. Схема опробована в укрупненном масштабе. Внедрение данной технологии на базе Ярегского месторождения позволит создать устойчивую сырьевую базу для создания производства титана и пигментного  $TiO_2$  в России с попутным извлечением редких и редкоземельных металлов.

Текст диссертации включает введение, 4 главы основного текста, заключение (основные выводы), список литературы из 149 наименований. Выводы по работе достаточно полно и логично отражают ее содержание и полученные результаты. Основные положения, выносимые на защиту, доказаны.

Содержание автореферата соответствует основным положениям диссертационной работы. Автореферат содержит достаточное количество исходных данных, имеет пояснения, рисунки, графики. Написан квалифицированно и аккуратно оформлен.

Результаты работы доложены на 18 научных конференциях, изложены в 9 статьях, 5 из которых в рецензируемых журналах.

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом Института, по программам РАН, и в рамках договора по государственному контракту № 14.527.0006.

### **Замечания и вопросы по работе**

по главе 1

1. Литературный анализ титанового сырья России ограничен основным источниками 2005-2007г.г. Однако, за период 2005 - 2014 гг. запасы титана возросли более чем в 1,5 раза, а число месторождений, учтённых Государственным балансом запасов полезных ископаемых, увеличилось до 26.

2. Стр. 12 - МСБ оценивается по балансовыми и забалансовыми запасами, а не по прогнозными ресурсами. На долю россыпных (преимущественно комплексных прибрежно-морских) месторождений приходится лишь 5,5% запасов  $TiO_2$ . Остальные 94,5% распределяются между коренными месторождениями титана. В структуре запасов страны преобладают (2/3 запасов) нетрадиционные



виды титанового сырья (высококремнистые лейкоксены, титаномагнетиты, сфен), среди которых высококремнистые лейкоксеновые песчаники Ярегского месторождения (32,4% запасов  $TiO_2$ ),

- руды характеризуются по «минеральному составу», а не по «минералогическому», т.к. слагаются из минералов, а не из минералогов.

по главе 2

1. Стр. 36. По методике исследования процесса обжига концентрата с использованием углерода (сажи). Соискатель готовил смесь реагентов, помещал ее в тигель и нагревал. Перемешивание смеси во время проведения процесса обжига отсутствовало. Однако обеспечить максимальный контакт поверхности двух твердых фаз без перемешивания во время процесса обжига практически невозможно. Следовательно, соискателем выбрана методика эксперимента, не гарантирующая получение достоверных результатов. Данное замечание тем более справедливо, если учесть что в предложенной технологической схеме соискатель рекомендует проводить процесс обжига во вращающейся печи, т.е. при перемешивании твердых фаз.

1. На стр. 42 в табл. 3.1. приведен гранулометрический состав лейкоксенового концентрата (два образца), с использованием которых была выполнена вся работа. Магнетизированный обжиг руд основан на взаимодействии оксидов железа и титана с газообразным (водород) или твердым (сажа) восстановителями. Понятно, что скорость взаимодействия твердого реагента (концентрата) с газообразным и твердым реагентами определяется, прежде всего, поверхностью контакта фаз. С учетом данных табл. 3.1, размер поверхности зерен концентрата изменяется в 39,7 раз при переходе от зерна 0,63мм к зернам 0,1мм, и объем зерна уменьшается в 250 раз. Для гетерофазных реакций это очень существенные изменения, которые, без всяких сомнений, должны сказаться на скоростях протекающих реакций. При взаимодействии частиц концентрата с восстановителями, наибольшая скорость и конверсия оксидов металлов будет наблюдаться у частиц с наименьшим диаметром, т.к. они имеют наиболее оптимальное соотношение поверхности к объему. Так, например, у частиц



диаметром 0,1 это соотношение в 6,3 раза превышает аналогичное соотношение для частиц диаметром 0,63.

К сожалению, в диссертационной работе нигде не учтено влияние размера частиц на процесс обжига, а все сводится лишь к влиянию температуры и концентрации восстановителя. Это очень важные параметры процесса и их влияние нельзя рассматривать в отрыве от размера частиц.

2. На стр. 45 рис. 3.3 представлены данные дифрактограммы зерен лейкоксена полученные методом РФА. На основании полученных данных, соискатель делает вывод, что в исходном лейкоксене всё железо входит в состав псевдорутила. При этом на дифрактограмме видно, что линии рефлексов псевдорутила и анатаза перекрывают друг друга. Выбранный диапазон измерений угла  $2\theta$  от 18 до 34 градусов не позволяет качественно определить кристаллический состав зерен лейкоксена.

3. Стр. 46. В уравнениях (1 - 15) не приведены стехиометрические коэффициенты, которые есть начиная с реакции (16).

4. Стр. 52. Соискатель объясняет эксперименты с водородом тем, что в промышленных условиях будет иметь место газификация угля с образованием водорода и оксида углерода. Однако, разогрев реакционной массы в трубчатых и барабанных печах всегда ведется с определенным избытком кислорода, гарантирующим окисление топлива. Следовательно, часть угля сторит за счет этого избытка, и, даже если дело дойдет до газификации угля, то с учетом количества дымовых газов, концентрация водорода будет настолько мала, что вряд ли окажет какое-либо заметное влияние на восстановление компонентов концентрата. Тем более бессмысленны с практической точки зрения эксперименты при концентрациях водорода 80-100% об.

5. Стр. 55, рис. 3.9. При прокаливании в интервале температур 600-1050°C исходного концентрата в отсутствие восстанавливающего реагента - водорода, также может иметь место изменение массы образца. Следовательно, соискатель на рис. 3.9 должен был привести зависимость изменения массы концентрата без восстановителя и с водородом. Полученная разница и будет относиться к процессу восстановления. Кроме того, исходя из вида уравнения Аррениуса, описывающего



изменение константы скорости от температуры, ясно, что рис. 3.9 должен быть, представлен лекальной кривой без каких-либо горизонтальных участков. Полученный соискателем вид кривой объясняется небольшим числом экспериментальных в интервале температур 700-900°C.

6. Стр. 60. На графике 3.9. и далее по тексту соискатель рассуждает, что в зависимости от температуры изменяется масса образца и его свойства. Однако если сравнить результаты, представленные на графике 3.16 (а и б) для времени обработки 30-60 минут, то обращает на себя внимание, что кривые 3 на обоих графиках совпадают. Это означает, что выход магнитной фракции во всем изученном интервале напряженности магнитного поля один и тот же и при температуре 800°C и 1000°C, достигает почти 90% и не зависит от температуры процесса обжига. Зачем нужно было повышать температуру, если максимальный эффект достигается уже при 800°C, тем более, что в промышленных условиях заметных количеств водорода в топочных газах получить невозможно.

7. На стр. 72 диссертации указывается, что высшие фазы Магнели обладают достаточно высокой электропроводностью, в связи с этим было бы целесообразно рассмотреть возможность применения электросепарации для обогащения продуктов магнетизирующего обжига.

по главе 4

1. На стр. 89 в табл. 4.1 представлены данные о распределении основных компонентов по фракциям магнитной сепарации. В магнитную фракцию отделяются зерна лейкоксена содержащие  $Al_2O_3$  2,6-2,7%,  $Fe_{общ.}$  1,72-2,3 %. Из чего становится ясно, что основная масса алюминия в концентрате, входит в состав зерен лейкоксена. При этом, в литературном обзоре на стр. 20 говорится, что зерна лейкоксена - это полиминеральный кристаллический агрегат который, помимо всех прочих минералов, содержит хлорит. Из этого следует, что в зернах лейкоксена содержатся значительные количества минералов группы хлоритов, в состав которых, помимо алюминия и кремния, входит железо и магний. Поскольку на дифрактограмме зерен лейкоксена (рис. 3.3) отсутствуют рефлексы, характерные для хлорита, можно предположить, что хлорит присутствует в виде рентгеноаморфной смеси целого ряда слюдоподобных минералов. Таким образом,



утверждение, что всё железо в зернах лейкоксена входит в состав псевдорутила является неверным.

2. В диссертации показано, что содержащиеся в лейкоксеновом концентрате редкие (ниобий, тантал, цирконий) и редкоземельные элементы концентрируются вместе с титаном в магнитной фракции. Содержание диоксида циркония в магнитной фракции составляет 0,053%, а в хвостах – 0,09%. Циркон ( $ZrSiO_4$ ) - не магнитный минерал и в магнитную фракцию не извлекается.

3. Т.к. в работе разработана и предложена принципиальная новая технологическая схема обогащения лейкоксеновых руд и концентратов, следовало бы показать и возможные пути извлечения попутных ценных компонентов в товарные продукты.

4. В выводах (и в работе) соискатель указывает, что при использовании твердого восстановителя процесс начинается при температуре 1150-1200°C. В то же самое время на стр. 86 сказано, что при температуре 1150°C и выше в зависимости от содержания водорода в газовой фазе возможно образование дититаната железа или аносовита, присутствие которых снижает магнитные свойства продуктов восстановления. Следовательно, процесс обжига необходимо вести таким образом, чтобы до минимума свести газификацию угля, поскольку оптимальные области работы водорода и угля не совпадают. При оптимальной температуре работы угля наличие водорода приводит к снижению магнитных свойств обожженного концентрата.

5. В работе соискатель в качестве восстановителя использовал сажу - мелкодисперсный и специфический продукт. С использованием этого реагента выполнена вся работа, а полученные результаты заложены в разработанную технологическую схему. В промышленности, конечно, будет применяться нефтяной или каменноугольный кокс. В работе не показано, как изменятся выявленные закономерности при переходе на реальный промышленный восстановитель. Это тем более актуально в связи с тем, что соискатель предполагает использовать разработанную технологию при освоении месторождения Ярегских лейкоксеновых руд.



**Заключение.** Приведенные выше замечания не снижают высокого научного уровня и практической ценности работы. Достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием современных средств и методик проведения исследований

По научной новизне, практической значимости, содержанию и объему проведенных исследований данная диссертация отвечает требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, предъявляемого к кандидатским диссертациям, а её автор Анисонян Карен Григорьевич, безусловно, заслуживает присвоения ему искомой степени кандидата технических наук по специальностям 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов» и 05.17.11 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Официальный оппонент,  
Левченко Елена Николаевна,  
доктор геолого-минералогических наук

Заместитель директора по технологическим исследованиям Федерального государственного унитарного предприятия "Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов" (ФГУП «ИМГРЭ»).

Е.Н. Левченко

Почтовый адрес: 121357, Россия, Москва,  
ул. Вересаева, д.15  
тел.: (495) 443-89-77  
e-mail: levchenko@imgre.ru

Подпись Елены Николаевны Левченко удостоверяю

Вед.инспектор отдела кадров



Н.С.Пименова