

В Диссертационный совет Д 002.060.03 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

О Т З Ы В

официального оппонента, кандидата химических наук Акатьевой Лидии Викторовны на диссертационную работу Заблоцкой Юлии Витальевны «Автоклавное обескремнивание лейкоксенового концентрата гидроксидом кальция с получением искусственного рутила», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – Металлургия чёрных, цветных и редких металлов

Актуальность темы диссертации и ее значимость для экономики Российской Федерации. Диссертация Ю.В. Заблоцкой посвящена важной проблеме – разработке физико-химических основ нового малоотходного ресурсосберегающего технологического процесса переработки титаносодержащего природного сырья с получением качественного титанового продукта (искусственного рутила), и дефицитного многофункционального материала – синтетического волластонита. Россия располагает крупными запасами титановых руд. При этом около 50% промышленных запасов титана заключено в лейкоксен-кварцевых нефтеносных песчаниках Ярегского месторождения. Однако в настоящее время отечественная промышленность практически не использует собственную минерально-сырьевую базу и приобретает титановые концентраты и титановые пигменты за рубежом. Поэтому с целью импортозамещения и создания в России на основе использования руд крупнейшего Ярегского месторождения собственной сырьевой базы для производства пигментного диоксида титана, губчатого титана, ферротитана и других отечественных титаносодержащих продуктов особое внимание следует уделить решению проблемы разработки эффективного технологического процесса обескремнивания лейкоксенового сырья с получением качественного высокотитанового продукта, удовлетворяющего

требованиям титановой и химической промышленности. Исходное сырьё, которое рассматривается в диссертации Ю.В. Заблоцкой – это лейкоксеновые концентраты, полученные из нефтеносных титансодержащих песчаников в результате предварительного магнетизирующего обжига при температуре 1160-1200°C с последующим двухстадийным электромагнитным обогащением в сильном магнитном поле. Данное сырьё отличается повышенным содержанием кремнезёма (до 45 % SiO₂), поэтому его комплексная переработка с попутным получением синтетического волластонита (моносиликата кальция) чрезвычайно важна с точки зрения рационального природопользования. Таким образом, *тема диссертации Заблоцкой Ю.В является, несомненно, актуальной.* Она полностью соответствует п. 6 Приоритетного направления развития науки, технологий и техники в Российской Федерации – «Рациональное природопользование».

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций. На защиту Ю.В. Заблоцкая вынесла 4 Положения, которые она убедительно обосновывает, опираясь на анализ современного состояния проблемы, большое число экспериментальных исследований, проведенных с использованием комплекса взаимодополняющих физико-химических методов исследования состава, структуры и свойств образцов исходного сырья и синтезированных продуктов. Аналитический контроль обеспечен использованием стандартных методик. Достоверность результатов инструментальных методов физико-химического анализа обеспечена использованием современных приборов.

По материалам диссертации имеется достаточное количество публикаций – 19 работ, в том числе 6 статей в научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ к публикации результатов диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, 1 статья в журнале «Титан», 12 тезисов докладов, опубликованных в материалах научных конференций и съездов.

Новизна научных положений, выводов и рекомендаций диссертации

Выявленные автором закономерности позволили получить следующие наиболее существенные, по мнению оппонента, результаты, определяющие научную новизну диссертационной работы:

– впервые разработан новый процесс каталитического автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата известковым молоком с одновременным получением искусственного рутила и синтетического волластонита с игольчатой структурой;

– установлены общие закономерности процессов, протекающих при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата щелочными растворами при стехиометрическом отношении NaOH к SiO_2 равным 1;

– выявлен химизм каталитического взаимодействия кремнезема с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата в присутствии NaOH и показано, что каталитическая роль NaOH обусловлена ее участием в качестве транспортного агента для переноса SiO_2 из зоны их взаимодействия с последующим связыванием его с CaO в CaSiO_3 ;

– определены оптимальные температурные, временные и концентрационные параметры процесса выщелачивания лейкоксенового концентрата известковым молоком в присутствии NaOH , при которых степень обескремнивания зёрен лейкоксена достигает 93-96 %;

– установлено влияние кристаллической структуры и дисперсности кремнезёма в составе лейкоксенового концентрата, а также расхода и крупности применяемой извести на степень обескремнивания зёрен лейкоксена.

Практическое значение результатов работы

Диссертационная работа Заблоцкой Ю.В. представлена на технические науки, и она имеет *несомненное практическое значение*. В результате исследований разработана и прошла укрупнённые испытания принципиально новая технологическая схема переработки лейкоксенового концентрата с получением искусственного рутила и синтетического волластонита. Поэтому реализация разработанной схемы позволит коренным образом решить сырьевую проблему титана в России и

организовать в республике Коми на базе Ярегского месторождения экологически чистое производство конкурентоспособного на мировом рынке искусственного рутила. Необходимо также сказать, что, несмотря на уникальные физико-химические свойства синтетического волластонита, его промышленное производство в РФ отсутствует. Поэтому организация попутного промышленного производства синтетического игольчатого волластонита – усиливающего наполнителя различных композиционных материалов (наполненных пластмасс, резин, смол, металлокерамики) имеет особое практическое значение для России.

Общая характеристика работы

Диссертация содержит в необходимом объёме все разделы научной работы: введение; 4 главы, посвященные: аналитическому обзору литературы по титановому сырью, состоянию проблемы и перспектив использования нефтеносных титаносодержащих песчаников (глава 1); методикам экспериментальных исследований и анализа (глава 2); исследованию процессов автоклавного выщелчивания лейкоксенового концентрата (главы 3 и 4) и разработке эффективного технологического процесса получения искусственного рутила и синтетического волластонита (глава 4); основные результаты и выводы; список литературы, содержащий 123 наименования, и 3 приложения.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе систематизированы известные способы получения пигментного TiO_2 и металлического титана из различных видов титанового сырья, охарактеризованы основные титановые месторождения России, проведён анализ состояния и перспективы использования нефтеносных песчаников Ярегского месторождения в качестве сырья для производства металлического титана и пигментного TiO_2 .

Представлен обзор научно-технической литературы по способам обогащения лейкоксен-кварцевых нефтеносных песчаников Ярегского месторождения с получением лейкоксенового концентрата и его дальнейшей переработки. Показано, что проблема использования

труднообогатимых титановых руд Ярегского месторождения до настоящего времени остаётся нерешённой. Сделан вывод о том, что одним из перспективных направлений для получения высококачественного титанового сырья из лейкоксенового концентрата является автоклавное выщелачивание лейкоксенового концентрата известковым молоком с участием NaOH в качестве активирующего агента. Рассмотрены основные тенденции мирового производства синтетического волластонита, области его применения, и обоснована перспективность его получения в качестве дополнительного продукта при переработке лейкоксенового концентрата.

Вторая глава содержит описание использованных в работе исходных веществ, методики и аппаратного оформления процесса автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата в лабораторных условиях, а также методов исследования состава, структуры и свойств синтезированных продуктов.

В третьей главе представлены экспериментальные результаты, направленные на выявление параметров автоклавной обработки лейкоксенового концентрата с целью его более полного обескремнивания. В частности, с помощью оптической микроскопии показано, что кварц в лейкоксеновом концентрате присутствует в виде довольно крупных (50-300 мкм и выше) свободных зёрен и в виде мелкодисперсных частиц (1-20 мкм), которые находятся в тонком прорастании с рутилом в зёрнах лейкоксена («внутренний» кварц), а также в виде сростков. Кроме того, определены температурные области взаимодействия SiO_2 с щелочными растворами гидроксида натрия и последовательность образования различных силикатов натрия. Установлено, что при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата щелочными растворами образование силикатов натрия первоначально происходит селективно в зёрнах лейкоксена за счёт растворения «внутреннего кварца», а после завершения этого процесса начинается растворение свободных частиц кварца в концентрате. Определены основные кинетические характеристики процесса автоклавного выщелачивания растворами NaOH и Na_2SiO_3 : константа скорости реакции,

энергия активации и порядок реакции. Автором установлено, что растворение кварца преимущественно протекает в кинетическом режиме.

Изучены условия обескремнивания щелочных силикатных растворов известью. Определено влияние температуры, продолжительности процесса, расхода и крупности частиц CaO, содержания SiO₂ и величины каустического модуля на полноту осаждения кремнезёма из раствора.

В четвёртой главе представлены результаты новых экспериментальных исследований процесса автоклавного выщелачивания в области температур 140-220°C лейкоксенового концентрата известковым молоком с участием NaOH. На основании проведённого термодинамического анализа возможных реакций в рассматриваемом процессе сделан вывод о том, что основными реакциями, определяющими процесс, являются реакции с образованием Na₂SiO₃ и CaSiO₃. Автором экспериментально обосновано, что выщелачивание при 200-220°C при оптимальных расходах CaO позволяет снизить концентрацию NaOH в растворе до 3-5 г/л с достижением высоких результатов по обескремниванию зёрен лейкоксена. Показано, что в этих условиях связывание SiO₂ в гидрат силиката кальция протекает каталитически в результате транспортных реакций с участием катионов Na⁺.

Показано, что предварительный магнетизирующий обжиг лейкоксенового концентрата, а также использование при выщелачивании зернистого концентрата крупностью -0,315 мм существенно облегчает отделение рутильного продукта от тонкодисперсного осадка гидрата метасиликата кальция и остаточных непрореагировавших крупных частиц кварца методом мокрой электромагнитной сепарации.

Изучен процесс обезвоживания гидрата метасиликата кальция с целью выявления оптимальной температуры его прокаливания для получения волластонита.

Разработана экологически чистая, замкнутая по жидким стокам принципиально новая технологическая схема переработки лейкоксенового концентрата с получением искусственного рутила (90-94 % TiO₂) и волокнистого синтетического волластонита (> 95 % CaSiO₃). Проведена

ориентировочная экономическая оценка разработанной технологии. Расчётная себестоимость искусственного рутила (90-94% TiO_2) составила 33522,4 руб/т (US\$ 840/тонна), синтетического игольчатого волластонита – 8000,0 руб/т (US\$ 200/тонна) при мировых ценах на данные виды продукции в пределах US\$ 1100-1300/тонна и US\$ 480-600/тонна соответственно.

Диссертация производит очень хорошее впечатление. Она написана грамотно, практически не содержит орфографических ошибок. По главам сделаны чёткие выводы.

Детально ознакомившись с диссертацией Ю.В. Заблоцкой, её авторефератом и рядом публикаций автора из представленного в автореферате списка можно заключить, что:

- полученные результаты полностью соответствуют поставленной цели;
- содержание автореферата соответствует основному содержанию диссертации;
- содержание диссертации соответствует содержанию опубликованных работ;
- диссертационная работа соответствует паспорту специальности 05.16.02 – «Металлургия чёрных, цветных и редких металлов».

По материалам диссертации возникли некоторые вопросы и замечания:

1. На стр. 51 диссертации автором обсуждаются результаты исследования зависимости степени извлечения SiO_2 в раствор от продолжительности процесса автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата гидроксидом натрия в диапазоне температур 140–180 °С. Не точным является утверждение, что «при температуре 160 °С процесс выщелачивания ускоряется в 2 раза» (далее приводится извлечение SiO_2 в раствор в процентах?)

2. Не совсем понятно, о какой реакции (2) на стр. 52 (первый и последний абзацы) идёт речь (раздел 3.2.). Видимо, это реакция (3) на стр. 48. Было бы неплохо привести ионное уравнение реакции. На чём основывается представление автора о том, что «после полного расходования NaOH

растворение кварца продолжается за счёт его взаимодействия с метасиликатом натрия?»?

3. В разработанном технологическом процессе для очистки достаточно пористого рутильного продукта от остаточного гидрата метасиликата кальция предложено использовать обработку водным раствором соляной кислоты, в результате которой образуются труднорастворимые метакремниевая и поликремниевые кислоты. Эти соединения задерживаются порами рутила? На стр.103 представлен химический состав рутильного продукта после кислотной обработки. А каков был состав до обработки и как изменялось содержание соединений кремния в исследуемых образцах?

4. На стр. 72 приведён «средний химический состав» осадков, полученных в результате обескремнивания щелочных силикатных растворов обожжённой известью. По мнению оппонента, не совсем уместно включение воды в перечень оксидов, формирующих химический состав образцов. Содержание воды может значительно варьироваться под воздействием целого ряда факторов как в процессе осаждения, так и в процессе пробоподготовки.

5. В ряде случаев представлены единичные данные о химическом составе продуктов (стр. 88, 96, 103, 107 диссертации, стр. 16 и 17 автореферата). Какова воспроизводимость полученных результатов?

6. В тексте автореферата и диссертации имеются редакционные неточности, например на стр. 6 автореферата в разделе «Публикации» не указано количество докладов и тезисов докладов; на стр. 17 (2-ой абзац снизу), скорее всего, указана не расчётная оценочная стоимость полученного по разработанной технологии искусственного рутила, а диапазон цен на мировом рынке на данный вид продукции (стр. 115 диссертации).

Приведенные замечания являются дискуссионными и не снижают высокой значимости выполненных исследований.

Заключение. Диссертация Заблочкой Юлии Витальевны является законченной научно-исследовательской работой, выполненной на высоком научном уровне. На основании выполненных автором исследований и разработок осуществлено комплексное решение важной научной проблемы

создания нового малоотходного ресурсосберегающего технологического процесса каталитического автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата известковым молоком с одновременным получением искусственного рутила и синтетического волластонита с игольчатой структурой. В диссертации изложены новые научно обоснованные технологические решения, имеющие существенное значение для развития отечественной металлургической и силикатной отраслей промышленности.

Диссертационная работа отвечает критериям Положения о порядке присуждения учёных степеней, а ее автор Заблоцкая Юлия Витальевна заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – «Металлургия чёрных, цветных и редких металлов».

Официальный оппонент
старший научный сотрудник
лаборатории химии и технологии
экстракции Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Института
общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской
академии наук (ИОНХ РАН)
кандидат химических наук

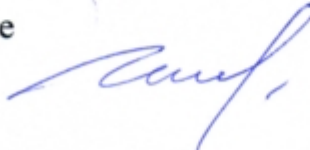
Л.В. Акатьева
07.05.2015 г.

Акатьева Лидия Викторовна
119991 Россия, Москва, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, д.31
e-mail: akatieva@mail.ru
+7-495-952-23-41
+7-495-955-48-34;

Подпись официального оппонента Акатьевой Л.В. заверяю:

Зам. директора ИОНХ РАН по научной работе
д.х.н.



 **В.К. Иванов**