

МИНОБРНАУКИ РОССИИ ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ЦЕНТР «КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
(КарНЦ РАН)

**ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ – обособленное подразделение Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского
центра «Карельский научный центр
Российской академии наук»
(ИГ КарНЦ РАН)**

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИГ КарНЦ РАН


д.г.-м.н. Светов С.А.
2021 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации
на диссертационную работу Перовского Игоря Андреевича
**«Титаносиликаты из лейкоксеновых руд Ярегского месторождения:
получение, свойства, применение»,**
представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по
специальности 25.00.25 – минералогия, кристаллография

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы, изложенных на 143 страницах текста и сопровождаемых 75 рисунками, 27 таблицами и 21 формулой. Библиографический список содержит 164 наименования, в том числе значительное количество ссылок на международные издания.

1. Актуальность диссертационной работы

Обеспечение российской промышленности титановым сырьем относится к актуальным минерально-сырьевым проблемам. В России, несмотря на значительные разведанные запасы титана, практически не разрабатываются собственные месторождения и используются в промышленности, главным образом, импортные титановые концентраты. Основной причиной, препятствующей промышленному освоению титановых месторождений, является технологически сложный состав титановых руд и необходимость поиска эффективных технологий извлечения полезного компонента.

Диссертация Перовского И.А. посвящена решению вопроса переработки и рационального использования труднообогатимых лейкоксеновых руд Ярегского нефтетитанового месторождения (Южный Тиман), включающего около половины запасов титана, учитываемых государственным балансом РФ. Лейкоксен, являющийся главным источником титана ярегских руд, представляет собой полиминеральный агрегат – продукт

изменения ильменита, титанита, перовскита и других минералов титана. Основными минеральными компонентами лейкоксена являются, находящиеся в тонком сростании рутил, анатаз и кварц. Высокая концентрация кремнезема (до 45%) в лейкоксеновых концентратах не позволяет использовать их для получения пигментного диоксида титана и металлического титана без предварительного обескремнивания. Использование традиционных методов обескремнивания руд (физическая сепарация, автоклавное выщелачивание) сопряжено с образованием большого количества не утилизируемых отходов, технологической сложностью и требуют привлечения больших материальных ресурсов.

Автор диссертации предлагает и обосновывает использование альтернативной технологии обескремнивания лейкоксеновых руд с применением фторидных комплексов. Результаты лабораторных экспериментов показывают возможность получения высокотитановых концентратов (свыше 80% TiO_2), пригодных для дальнейшего широкого промышленного применения. Вместе с тем, в работе предлагается способ использования кремнисто-титановых продуктов обогащения для синтеза титаносиликатов – перспективных материалов, востребованных в сорбционных процессах водоочистки, производстве катализаторов, ионных проводников и люминофоров.

Выполнение диссертационной работы инициировано практическими потребностями, поэтому актуальность темы исследований несомненна, а полученные результаты намечают новые возможности для промышленной переработки лейкоксеновых руд Ярегского и других месторождений титана на Тимане.

2. Общая характеристика работы

Целью диссертационной работы является установление закономерностей минеральных превращений лейкоксеновых концентратов Ярегского месторождения в процессе фторидного обескремнивания и последующего синтеза титаносиликатов из отходов обогащения титановых руд.

Реализованы следующие задачи:

1. Изучены особенности вещественного состава лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения.
2. Определены основные параметры фторидного процесса обескремнивания лейкоксенового концентрата.
3. Изучено влияние механоактивации лейкоксенового концентрата на фазовые преобразования и минеральные превращения в процессе фторирования.
4. Проанализированы условия образования высокотитановых концентратов и состав кремнисто-титановых компонентов.

5. Синтезированы монофазные титаносиликаты на основе отходов обогащения, образующихся в процессе фторидной переработки лейкоксенового концентрата.

6. Установлены структурные, морфологические и сорбционные свойства синтезированных титаносиликатов.

В диссертации обосновываются три защищаемых положения. Объем анализируемого материала представляется достаточным для решения поставленных задач.

Во **введении** обоснованы актуальность, цель и задачи исследования, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы. Изложены положения, выносимые на защиту; приведены сведения о достоверности, апробации результатов работы и личном вкладе автора.

В **первой главе** диссертации освещена история открытия и изучения Ярегского нефтетитанового месторождения. На основе литературного анализа описано геологическое строение месторождения, приведены геологическая карты и разрезы, затрагиваются вопросы генезиса титановых россыпей, рассматривается минералогия лейкоксеновых руд. Дана сравнительная оценка предложенных ранее технологий переработки ярегских руд и рассмотрен принципиально новый подход к переработке титановых руд, основанный на применении соединений фтора, успешно зарекомендовавший себя в ряде исследований. Автор аргументирует, что адаптация фторидной технологии к переработке ярегских руд, создаст основу для практической реализации технологии переработки лейкоксенового сырья с получением высокотитановых концентратов. Приводятся также сведения о структуре и синтезе титаносиликатов, направлениях их практического использования. Обосновывается необходимость комплексного подхода к переработке лейкоксеновых руд, позволяющего производить не только титановые концентраты, но и использовать кремнисто-титановые отходы обогащения для синтеза высокоценных микропористых материалов – титаносиликатов.

Во **второй главе** приводится описание задействованных в работе реактивов и материалов, изложены используемые в эксперименте методики фторирования и механоактивации флотационного лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения, предоставленного для исследований соискателю АО «СИТТЕК». Дано описание гидротермального синтеза титаносиликатов из отходов переработки титановой руды. Приведена информация об используемых аналитических методах исследования, оборудовании и методиках обработки данных.

Третья глава посвящена разработке технологии переработки лейкоксенового сырья с использованием гидрофторида аммония (NH_4HF_2) применительно к изучаемому объекту. Глава насыщена фактическим материалом: проанализирован химический и минеральный

состав лейкоксенового концентрата, выявлены основные минералого-технологические характеристики лейкоксена. Информативна серия экспериментов, направленных на выбор температурного режима фторирования, оценку влияния расхода фторирующего реагента на степень раскрытия лейкоксеновых зерен. Изучены различные способы механоактивации лейкоксена (однократная и двукратная дезинтеграция, центробежное истирание) ориентированные на интенсификацию процесса фторирования. Изложенный в главе фактический материал позволил соискателю в *первом защищаемом положении* предложить и обосновать оптимальные параметры фторидной технологии обескремнивания лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения. Конечным продуктом, полученным по предлагаемой схеме обогащения, является титановый концентрат, содержащий более 80% TiO_2 и менее 2% SiO_2 .

Четвертая глава содержит результаты исследований, касающиеся гидротермального синтеза аналогов природных титаносиликатов – ситинакита, натисита, паранатисита. Важно подчеркнуть, что в качестве прекурсора для синтеза титаносиликатов в работе использовался гидратированный осадок кремнисто-титанового состава, полученный при фторидной переработке лейкоксенового концентрата (являющийся, по сути, отходом обогащения). В ходе экспериментов изучалось влияние параметров синтеза (температуры, продолжительности, соотношения $SiO_2 : TiO_2$ в гидратированном осадке, концентрации минерализатора NaOH) на структуру формирующихся титаносиликатов. Отдельные этапы исследований сопровождались рентгенофазовым и дифференциально-термическим анализом продуктов синтеза, микроскопическими (СЭМ и АСМ) наблюдениями и расчетами. Текст информативно дополнен графическим материалом, иллюстрациями и таблицами.

Пятая глава посвящена изучению морфологических закономерностей роста титаносиликата со структурой натисита – перспективного материала для получения функциональной высокотехнологичной керамики с суперионной проводимостью. Методом рентгенофазового анализа установлено, что при увеличении времени синтеза с 6 до 24 часов (при определенном соотношении основных компонентов в исходном кремнисто-титановом материале) происходит фазовая трансформация паранатисита в натисит. С помощью прецизионного метода атомно-силовой микроскопии, получены наноразмерные характеристики частиц синтезированных титаносиликатов.

На основе материалов, изложенных в четвертой и пятой главах, сформулировано *второе защищаемое положение*, в котором диссертант доказывает эффективность синтеза монофазных титаносиликатов (паранатисита, натисита, ситинакита) на основе кремнисто-титановых продуктов, образующихся при переработке лейкоксенового концентрата. Приводятся определяющие параметры кристаллизации титаносиликата (время выдержки,

РТ-условия, рН системы) в зависимости от соотношения основных компонентов в исходном кремнисто-титановом материале.

В **шестой главе** представлены результаты изучения сорбционных свойств ситинакита, синтезированного из отходов обогащения лейкоксеновых руд. Эффективность ситинакита в качестве сорбента исследована на стабильных катионах Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cs^+ , NH_4^+ , а также радионуклидах U, Ra, Th. В лабораторных условиях изучено влияние температуры сорбции и стороннего электролита на сорбционную емкость по отношению к Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cs^+ . Показано, что ситинакит проявляет сорбционно-селективные свойства по отношению к стабильным катионам в присутствии сторонних катионов Na (0.1 моль/дм³). Экспериментально установлено, что ситинакит обладает высокой селективностью по отношению к радионуклидам U, Ra, Th, не уступая природным алюмосиликатам, хорошо зарекомендовавшим себя в процессах сорбционной очистки. Степень извлечения U и Ra составила 99%, Th – 82%. Посредством кристаллохимического моделирования дано объяснение высокой селективности ситинакита к радионуклидам.

В *третьем защищаемом положении* на основании результатов исследования сорбционных свойств утверждается, что синтезированный ситинакит обладает высокой сорбционной активностью к стабильным катионам Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cs^+ и является новым материалом для селективного извлечения радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{140}Ba , ^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra .

В **заключении** представлены основные выводы по материалам работы.

3. Научная новизна и достоверность результатов работы

К элементам новизны следует отнести следующие:

1. Экспериментально определены оптимальные параметры обескремнивания лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения с применением гидрофторида аммония. Получены высокотитановые концентраты, содержащие более 80% TiO_2 и менее 2% SiO_2 .

2. Предложен новый способ получения прекурсоров для синтеза многофункциональных микропористых титаносиликатов с использованием отходов переработки лейкоксеновых руд. На основе кремнисто-титановых продуктов обогащения лейкоксеновых руд Ярегского месторождения впервые синтезированы титаносиликаты со структурами ситинакита, паранатисита, натисита. Определены физико-химические параметры синтеза титаносиликатов. Изучены морфологические особенности роста кристаллов натисита.

3. Синтезированный из отходов обогащения ситинакит протестирован в качестве сорбента стабильных катионов Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cs^+ , NH_4^+ и радионуклидов U, Ra, Th. С помощью

кристаллохимического моделирования дано объяснение высокой адсорбционной селективности ситинакита к радионуклидам.

Достоверность работы обеспечивается большим объемом экспериментов с воспроизводимыми результатами; применением комплекса современных прецизионных методов исследования природного и модифицированного природного вещества; классических методов синтеза неорганических соединений, приближенных к природным процессам минералообразования; проведением кристаллохимического моделирования механизмов ионного обмена.

Результаты работы были представлены и обсуждались на российских и международных конференциях. Проекты исследований Перовского И.А., связанные с темой его диссертационной работы поддерживались грантами (РФФИ, У.М.Н.И.К. и др.). Основные защищаемые положения диссертации опубликованы в 29 работах, из них – 5 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, 2 статьи – в изданиях базы данных Web of Science.

4. Практическая значимость работы

1. Обоснованная в работе методика обескремнивания лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения создает основу для реализации безотходной технологии переработки лейкоксеновых руд с получением высокотитановых концентратов, содержащих более 80% TiO_2 .

2. Показана возможность эффективного использования кремнисто-титановых продуктов обогащения лейкоксеновых руд в качестве прекурсора для синтеза функциональных микропористых материалов (титаносиликатов). Предложенный в работе подход может значительно сократить затраты на их промышленное производство и обеспечить рентабельность разработки Ярегского месторождения.

3. Синтезированные титаносиликаты могут найти применение в сорбционных процессах водоочистки, производстве катализаторов, ионных проводников и люминофоров.

5. О стиле и языке диссертации и автореферата

Соответствие автореферата основным положениям диссертации

Диссертационная работа написана грамотным языком, в целом хорошо проиллюстрирована и оформлена согласно требованиям ГОСТ Р 7.0.11.2011 «Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления». Структура работы логична, выводы изложены четко, структура и содержание автореферата соответствуют основным положениям диссертационной работы.

6. Замечания к диссертационной работе и автореферату

1. Диссертация посвящена вопросам изучения и использования важного для промышленности титанового сырья. К сожалению, в тексте диссертации отсутствует информация о направлениях использования титанового сырья (за исключением одного предложения на стр. 24); об основных требованиях (ТУ, ГОСТ), предъявляемых к титановым концентратам различного назначения. Автор использует термин «высокотитановый концентрат», но не дает ему определения, что затрудняет оценку качества результата (полученного в работе концентрата с содержанием $TiO_2 > 80\%$).

2. В подразделе 1.1.1. на стр. 12 сумбурно излагается информация о создаваемых для освоения Ярегского месторождения с 1990-х годов различных ОАО, ООО, ЗАО, АО с приведением множества цифр из технико-экономических обоснований проектов. Осталось непонятным положение дел на месторождении в настоящее время: действует ли там производство или работы так и не вышли за рамки исследования и проектирования?

3. В конце подраздела 1.1.2 (стр. 19), посвященного описанию геологического строения Ярегского месторождения, совершенно абстрактно указывается на противоречивость имеющихся точек зрения на происхождение высоких титановых концентраций на крупном Пижемском месторождении.

4. В подразделе 1.1.3 на стр. 22 дважды (1 и 4 абзац) обсуждается содержание TiO_2 и SiO_2 в лейкоксене. При этом приводятся разные диапазоны концентраций, не совпадающие со значениями, приведенными в таблице 1.2, на которую, тут же дается ссылка. В 4 абзаце приводятся также данные о содержании других петрогенных оксидов (алюминия, кальция, магния, марганца, фосфора, хрома) и РЗЭ со ссылкой на таблицу 1.2., не совпадающие с табличными данными. К самой таблице 1.2. нет подписи, поясняющей, откуда взяты данные химанализов.

5. В тестовом эксперименте (стр. 60), выясняющем механизм взаимодействия компонентов лейкоксена с гидрофторидом аммония смешивались химически чистые препараты TiO_2 и SiO_2 . Не указано, в каком соотношении использовались компоненты смеси, и какова размерность частиц в порошках. Влияют ли эти параметры на поведение при нагреве? Причиной неполноты протекания реакции при взаимодействии ГДФА и SiO_2 названо присутствие примесей в кварце (5%). Как в химически чистом SiO_2 , может быть такое большое количество примесей?

6. В разделе 2.4 (стр. 45) отмечено, что синтез титаносиликата со структурой натисита проводили с использованием гидратированного осадка, полученного при фторировании лейкоксена с двукратной дезинтеграцией. Из текста раздела 4.2.1. (стр. 83) следует, что осадок содержал 28% TiO_2 и 64% SiO_2 . Однако в таблице 4.1 (стр. 82) образца

осадка с таким соотношением компонентов нет (после двукратной дезинтеграции TiO_2 – 27%, SiO_2 – 61%). Какой осадок использовался в эксперименте?

7. В названиях **Главы 6** и ее подразделов уместнее было бы использовать слово «ситинакит» вместо «титаносиликаты», поскольку изучались сорбционные свойства только ситинакита.

8. В таблице 6.10 на стр. 121 отсутствует ссылка на источник, откуда взяты данные по сорбционным свойствам анальцима и алюмосиликатным породам. В печатном варианте рукописи диссертации присутствует только фрагмент таблицы 6.10.

9. Есть несколько замечаний, касающийся литературных ссылок. Во-первых, досадно, что в тексте диссертации и автореферата отсутствуют ссылки на публикации самого диссертанта, что уместно бы дополнило излагаемые результаты исследования. На публикации [1–11] не проставлены ссылки по тексту. В автореферате в списке публикаций автора излишне приводится одна и та же статья, опубликованная на русском и английском языках в журнале «Стекло и керамика», 2017; в последней 11-й ссылке неверно указана очередность авторов статьи.

10. В автореферате в разделе «Основное содержание работы» указано, что в работе приведен обзор месторождений титановых руд Республики Коми. Кроме Ярегского нефтетитанового месторождения, в работе содержится только краткая информация об ильменит-лейкоксовых рудах Пижемского месторождения и Водленского проявления (Ярегско-Водленский рудной узел).

11. В заключение диссертации и автореферата сказано, что экспериментальная степень извлечения ситинакитом тория равна 88%, в то время как экспериментально это значение определено как 82% (табл. 6.10).

12. Некоторые этапы работы были выполнены автором в кооперации и сотрудничестве с коллегами из ИГ Коми НЦ УрО РАН, о чем нет комментариев в тексте. Это затрудняет оценить личный вклад диссертанта в отдельные части исследований.

13. В диссертационной работе предлагаются новые технологические решения: 1) по обескремниванию лейкоксового концентрата Ярегского месторождения; 2) по синтезу титаносиликатов из отходов переработки лейкоксовых руд. Возникает вопрос: почему новые авторские разработки не запатентованы?

7. Заключение

Диссертация Перовского И.А. «Титаносиликаты из лейкоксовых руд Ярегского месторождения: получение, свойства, применение» является законченной научно-квалифицированной работой. По содержанию, новизне и практической значимости

диссертационная работа соответствует пунктам: 9 (технологическая минералогия, минералого-технологическое картирование и обоснование эффективной технологии переработки минерального сырья, утилизация промышленных и других отходов), 11 (экспериментальная минералогия) паспорта специальности 25.00.05 – Минералогия, кристаллография.

Диссертация Перовского И.А. отвечает критериям, изложенным в Постановлении Правительства РФ от 24.09.2013 №842 «О порядке присуждения ученых степеней» и отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук, а ее автор заслуживает присуждения ему искомой степени по специальности 25.00.05 – Минералогия, кристаллография.

Заведующий отделом минерального сырья
ИГ КарНЦ РАН, д.г.-м.н.



Щипцов
Владимир Владимирович

Старший научный сотрудник отдела минерального сырья
ИГ КарНЦ РАН, к.г.-м.н.



Светова
Евгения Николаевна

Отзыв рассмотрен и одобрен в качестве официального на заседании Ученого совета ИГ КарНЦ РАН 18 января 2021 года, протокол № 1.

Сведения о ведущей организации:

Институт геологии – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Карельский научный центр Российской академии наук» (ИГ КарНЦ РАН)

Место нахождения: 185 910, Республика Карелия. Петрозаводск, ул. Пушкинская, д.11

Почтовый адрес: 185 910, Республика Карелия. Петрозаводск, ул. Пушкинская, д.11

Тел: (8142) 78-27-53

Email: geolog@krc.karelia.ru

Заместитель председателя

Ученого совета ИГ КарНЦ РАН, к.т.н.



В.А. Шеков

Ученый секретарь ИГ КарНЦ РАН, к.г.-м.н.



А.В. Первунина