

## ОТЗЫВ

официального оппонента Полякова Евгения Валентиновича на диссертацию Ивановой Татьяны Константиновны «Гранулированный реагент на основе серпентиновых минералов для извлечения металлов из техногенных растворов», представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ

**Актуальность.** Автор выбрала в качестве объекта исследования минеральные отходы группы серпентинита в связи с большим объёмом накопленных техногенных отходов этого типа в нашей стране и полезными химико-технологическими свойствами минералов этой группы: после термической активации серпентиновых минералов они приобретают свойства твёрдого, малорастворимого щелочного реагента, способно регулировать кислотно-щелочной баланс кислых подотвальных растворов и почв и одновременно выступать в качестве сорбента для гидролитического осаждения катионов Zn(II), Cu(II), Ni(II) из кислых растворов, например, подотвальных вод переработки медно-колчеданных руд. Таким образом, автор **решает актуальную задачу технологии неорганических материалов**, - разработки эффективных магнезиально-силикатных сорбентов из промышленных отходов в целях эффективной охраны окружающей среды с попутным получением вторичных концентратов цветных металлов - Zn(II), Cu(II), Ni(II). Исследования комплексного характера, включающие очистку кислых высококонцентрированных растворов искусственного приготовления гранулированным магнезиально-силикатным реагентом с возможностью получения обогащённых по катионами цветных металлов осадков, являются оригинальными.

**Целью исследования** являлась разработка гранулированного магнезиально-силикатного реагента на основе серпентиновых минералов для очистки высоко загрязнённых техногенных растворов от соединений металлов с получением ликвидных утилизируемых продуктов.

**Структура и основное содержание работы.** Диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 173 страницах, включает 31 таблицу, 49 рисунков, список 259 цитируемых источников.

**Введение** содержит краткую характеристику актуальность темы исследования, его цели и задачи, приведены формулировка научной новизны, практической значимости и основных положений, выносимых на защиту. Указан докладов по теме и личном вкладе автора.

В **1-й главе** Приведён литературный обзор кристаллохимических свойств серпентинитов, минеральный состав, результаты температурного воздействия на реакционную способность серпентинов. Отмечены возможности получения химически активных термосерпентинов при обжиге в диапазоне температур 650–700 °С. Проанализированы данные литературы по вяжущим свойствам термообработанных серпентиновых минералов, свойствам серпентинитового цемента. Дан обзор методов сорбционного извлечения катионов и анионов токсичных металлов из промышленных сточных вод, намечены перспективные гидроминеральные объекты переработки отходов медно-колчеданных производств (например, ПАО «Гайский ГОК»).



Во **2-й главе** приведены основные характеристики объектов исследования – источники минералов, их состав, водные растворы, взятые в качестве модельных очищаемых систем и образцы подовальных вод Гайского ГОК с рН 1.6 и высоким содержанием ионов Fe, Al, Cu, Zn, Ni. Представлены характеристики получения термообработанных серпентиновых минералов, методика гранулирования и методы исследования сорбционно-осадительных процессов с участием синтезированного автором гранулированного магнезиально-силикатного реагента.

**3-я глава** посвящена описанию предложенного диссертанткой метода экспресс-контроля температуры обжига серпентинов с высоким содержанием железа на примере образцов термообработанного серпентинитомагнезита (СМ) и минерала хризотила (ХС). Методом Мёсбауэровской спектроскопии диссертантка показала, что изменение окраски термоактивированного продукта с температурой вызвана изменением кристаллохимического состояния ионов Fe(II,III) в структуре серпентинового минерала. При этом, образцы разных серий синтеза с близкой величиной активности характеризуются близкими параметрами оптических спектров. Установлен, что причина отличия образцов по цветности вызвано наличием большего количества темно-серых частиц магнетита. Эти выводы подтверждены методом РФА и результатами исследования параметров цвета термосерпентинов с применением различных моделей (RGB, HSB и CIELAB).

Полученные данные позволили диссертантке получить важный технологический результат - создать алгоритм экспресс-контроля температурного режима обжига серпентинов с использованием визуального сравнения цвета получаемого материала с цветом эталонных образцов.

В **4-й главе** диссертантка приводит результаты выбора условий грануляции материала на основе термоактивированных серпентинов с целью получения сорбционного реагента. Для изучения условий взаимодействия этих материалов с водой использованы четыре различных минеральных вида серпентинитов. Контроль активной компоненты состава вели по реакции нейтрализации кислоты сравниваемыми образцами. Найденная ёмкость серпентинов по ОН-группам уменьшается в ряду хризотил – лизардит – антигорит согласно их энергии активации дегидроксилирования. Детальный фазовый анализ продуктов термической активации показал наличие во всех продуктах аморфных фаз форстерита ( $Mg_2SiO_4$ ) и энстатита ( $Mg_2Si_2O_6$ ). Эти фазы сохраняются после гидратации и придают полученным реагентам вяжущие свойства известных магнезиально-силикатных фаз М-S-H. Методом ДСК автор показала, что чем больше степень активации, тем меньше количество фазы S (серпентиновый минерал), больше - фазы В (магний-силикатное связующее). Установлена, что прочности образцов не связана с содержанием в термоактивированных серпентинах активной метастабильной фазы. Оптимальной для серпентинового вяжущего является влажная среда хранения и максимально возможное время твердения.

**Глава 5** содержит сведения, характеризующие условия получения гранулированного магнезиально-силикатного реагента, его технологические характеристики. Установлен оптимальный режим гранулирования при использовании турболопастного смесителя-гранулятора. Показано, что при затвердевании продукта прочность гранул коррелирует с прочностью исходных образцов, а с увеличением размеров гранул прочность уменьшается. В результате установлены условия получения прочных гранул размером 1-3 мм, отвечающие требования для использования в насыпных фильтрах.

В **главе 6** приведены результаты исследования сорбционных свойств гранулированных сорбентов на основе магнезиально-силикатного реагента. В качестве модельного раствора

в экспериментах по очистке использованы подотвальная вода Гайского ГОКа (рН 1,6). Установлено поведение отдельных катионов раствор в ступенях очистки многоступенчатого реактора – осадителя при использовании новых и повторных порций реагента. В зависимости от номера ступени сорбции – соосаждения и достигаемого в ступени рН показана возможность глубокой очистки вод от Fe, Al, Ni, Cu, Zn. В отличие от режима осаждения гидроксидов и основных солей для Fe, Al, Ni выделение Zn происходит, по-видимому, путём гидролитической сорбции-соосаждения на поверхности гранул реагента. Весьма впечатляют результаты проверки исследованного режима выделения катионов на образцах воды Гайского ГОК. Степень очистки раствора по сумме Fe, Al, Cu, Zn, As, составила более 99 % и 97–98 % — для Co, Ni. Низкая конечная концентрация ~ мкг/л достигнута для As, Cd, а для ионов Fe ~ 6,4 мг/л.

**Глава 7** посвящена разработке *двух способов* утилизации отработанного магнезиально-силикатного реагента.

**Первый способ** связан с применением отработанного магнезиально-силикатного реагента для агрохимического восстановления (ремедиации) подзолистой почвы техногенной пусти, деградировавшей вследствие длительного воздействия аэротехногенных выбросов предприятия по переработке медно-никелевых руд. Выполненные исследования на образцах деградированного подзола показали возможность положительно воздействия смеси отработанного серпентинового реагента и вспученного вермикулита на биохимических свойства подзолов, снижение токсичности техногенно загрязнённой почвы.

**Второй способ** ставит целью использования добавок отработанного магнезиально-силикатного реагента для производства термостойких пеносиликатов промышленного назначения. Исследования, выполненные на основе трёх образцов кремнеземсодержащего сырья в состав которого вводили до 10% отработанного серпентинового реагента, показали: по сравнению с исходным составом полученный материал обладает более высокой прочностью и более малым поглощением паров воды.

**Научная новизна результатов диссертационной работы** заключается в экспериментальной реализации оригинального решения одной из важных задач технологии неорганических веществ (материалов), - использовании вторичного серпентинового минерального сырья для создания крупнотоннажного производства гранулированного серпентинового минерального реагента, способного обеспечить химическую очистку подотвальных сернокислых вод зоны разработки крупного сульфидного месторождения, такого как Гайский ГОК, с получением вторичной товарной продукции. Судя по описанию полученных результатов, предложенная диссертанткой совокупность научных и технологических приёмов и решений может обеспечить также экономическую целесообразность производства серпентинового минерального реагента для извлечения цветных металлов из техногенных растворов и агрохимической реабилитации промышленных территорий, подвергшихся сильному химическому заражению предприятиями металлургии.

**Достоверность результатов и обоснованность выводов.** Полученные в работе результаты и установленные диссертантом численные характеристики их достоверности основаны на сочетании современных методов физико-химического анализа, включая рентгенофазовый и дифференциально-термический анализ, мёссбауэровскую и оптическую спектроскопию, электронную микроскопию. Элементный анализ проводили на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой и на атомно-абсорбционном спектрофотометре с использованием стандартных образцов состава. Цифровые изображения получали на оптическом микроскопе, совмещённом с фотоаппаратом. Использовали общепринятые

теоретические методы и подходы в интерпретации результатов эксперимента: параметры цвета серпентинов определялись по цветовым моделям RGB, CIELAB и HSB, термодинамическое моделирование проводили с помощью пакета программ HCh (Шваров Ю. В.) и базы термодинамических данных UNITHERM.

Указанное сочетание методов представляется обоснованным и достаточным для положительной оценки достоверности результатов диссертации.

**Практическая значимость полученных результатов.** Автором предложена технология переработки серпентинов – отходов крупнотоннажного промышленного производства, с созданием гранулированного серпентинового минерального реагента. Создана лабораторная сорбционно-осадительной технологии глубокой очистки сернокислотных подотвальных вод Гайского ГОК. Дано физико-химическое обоснование метода контроля процесса обжига серпентина с использованием визуального сравнения цвета получаемого материала с эталонным образцом. Установлена роль воды (влаги) при хранении серпентинового вяжущего в обеспечении прочности и другие условия для гранулирования термоактивированных серпентинов. Найдены условия получения оптимального гранулометрического состава серпентинового вяжущего, показаны примеры его возможного применения для восстановления загрязнённой почвы и в создании строительных теплоизоляционных материалов.

**Достоинствами диссертации** являются ярко выраженная практическая направленность проведённого исследования, последовательность в достижении поставленных цели и задач диссертации. Все они автором достигнуты. Получен важный научно-технический результат, содержащий решение на уровне лабораторной проработки двух крупных экономико-социальных проблем: 1 – предложена технология переработки серпентинов, – отходов крупнотоннажного промышленного производства, с созданием гранулированного серпентинового минерального реагента; 2 – возможность создания сорбционно-осадительной технологии глубокой очистки сернокислотных подотвальных вод Гайского ГОК от Fe, Al, Ni, Cu, Zn с получением рудного концентратов Ni, Cu, Zn промышленного значения. Автор предлагает и ряд других существенных и перспективных технологических приложений продуктов очистки подотвальных вод.

**Недостатком** работы является незначительное использование возможностей термодинамического анализа для описания деталей процесса отдельного и совместного гидролитического осаждения и соосаждения с гидроксидами Fe(II, III), Al(III) катионов и анионов токсичных микроэлементов элементов в предлагаемой технологической схеме. Слабо использованы графические возможности для иллюстрации полученных результатов.

**Замечания по диссертационной работе.** Автор использует слово «мелиорат», например стр.132, которое отсутствует во всех российских толковых словарях; истолкования этого слова в диссертации нет.

В таблице 4.3 диссертации приведены характеристики образцов серпентинов, где отношение (Si/Mg) при выщелачивании имеет размерность моль?

**Вопрос.** 1. В 6 главе диссертации, посвящённой сорбционным свойствам гранулированных сорбентов на основе магнезиально-силикатного реагента автор констатирует, что ионы Ni, Cu, Zn начинают осаждаться при значениях pH существенно меньших, чем необходимо для осаждения гидроксидов (7,7, 5,1 и 6,4 соответственно), объясняя это их возможным соосаждением с гидроксидом Al(III), присутствующего в растворе. Как автор представляет себе

механизм такого соосаждения, что показывают данные термодинамического моделирования?

2. Использование гранулированного магнезиально-силикатного реагента в качестве сорбента и регулятора pH является ярким преимуществом обсуждаемой диссертационной работы. С другой стороны, сорбент не селективен, сорбирует совокупность гидролизующихся микроэлементов, содержащихся в подотвальных водах. Токсичные элементы, например Ni, Co, Cr с содержанием 2-8 мг/л и As, Cd с содержанием 2,7 и 1,7 мг/л соответственно, при наиболее вероятном коэффициенте распределения в сорбент  $10^3$  мл/г могут дать концентрат после нейтрализации, например объемом 100 л высокоминерализованного подотвального раствора Гайского ГОКа  $\sim 0.6 - 4$  г/кг сорбента. Можно ли использовать такие концентраты для последующей переработки, или они сами представляют токсичный продукт, требующий специального хранения?

3. По данным литературы [ [http://elib.osu.ru/bitstream/123456789/3107/1/elibrary\\_28977065\\_49343087.pdf?ysclid=lvicallbuxc122173969](http://elib.osu.ru/bitstream/123456789/3107/1/elibrary_28977065_49343087.pdf?ysclid=lvicallbuxc122173969) ] «подземные воды в районах хранения шламов Гайского ГОК являются загрязнёнными. В подземных водах сухой остаток, концентрация нефтепродуктов, железа и марганца превышает ПДК, что делает их непригодными для использования или даже опасными для здоровья человека». Может ли быть применён предложенный Вами гранулированный магнезиально-силикатный реагент для создания сорбционных барьеров подземных вод?

Итоги диссертации достаточно полно опубликованы в 18 научных работах, включая 4 статьи в журналах из перечня ВАК; в журналах из баз данных WoS-Scopus опубликованы 2 статьи. Диссертантка получила 2 патента РФ на изобретение.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.7. «Технология неорганических веществ» по следующим направлениям: технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щёлочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты; способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты; экологические проблемы создания неорганических материалов и изделий на их основе; способы и последовательность технологических операций и процессов защиты окружающей среды от выбросов неорганических веществ.

### **Заключение.**

Считаю, что диссертация Ивановой Татьяны Константиновны "Гранулированный реагент на основе серпентиновых минералов для извлечения металлов из техногенных растворов" соответствует требованиям пп. 9-14 "Положения о присуждении учёных степеней" (постановление Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции), а её автор, Иванова Татьяна Константиновна, заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Поляков Евгений Валентинович,  7.05.2024

Доктор химических наук, специальность 02.00.04 – физическая химия, старший научный сотрудник.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твёрдого тела Уральского отделения РАН

Заведующий лабораторией физико-химических методов анализа, главный научный сотрудник.

620108, г. Екатеринбург, ул. Первомайская 91

Телефон: (343)3744814, сот. тел. +79222111665, эл. почта: [polyakov@ihim.uran.ru](mailto:polyakov@ihim.uran.ru)

Я, Поляков Евгений Валентинович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Полякова Е.В. заверяю:

учёный секретарь ИХТТ УрО РАН

к.х.н.



О.А. Липина

## СВЕДЕНИЯ

об официальном оппоненте по диссертации Ивановой Татьяны Константиновны  
«Гранулированный реагент на основе серпентиновых минералов  
для извлечения металлов из техногенных растворов»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук  
по специальности 2.6.7 – Технология неорганических веществ

**Фамилия, Имя, Отчество (полностью):** Поляков Евгений Валентинович

**Ученая степень:** доктор химических наук,

**Ученое звание:** старший научный сотрудник

**Научная специальность:** 02.00.04 Физическая химия

**Должность:** заведующий лабораторией Физико-химических методов анализа

**Место работы:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского Отделения Российской академии наук

**Адрес места работы:** 620990, г. Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91

**Телефон:** 8 (343) 374-4814

**E-mail:** [polyakov@ihim.uran.ru](mailto:polyakov@ihim.uran.ru)

### Список наиболее значимых публикаций за последние 5 лет:

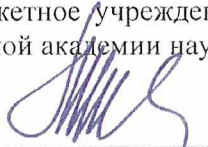
1. Colloidal-chemical mechanism of  $Zn(OH)_2$ -ZnO layer formation at the glass - ammonia solution - Zn(II) interface / E. V. Polyakov, M. A. Maksimova, Yu. V. Kuznetsova, L. Yu. Buldakova // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2023. – Vol. 14, № 2. – P. 231-241. – DOI 10.17586/2220-8054-2023-14-2-231-241.
2. Статика и кинетика сорбции ионов La(III), Ce(III), U(VI) наноструктурированным композитом  $Al_2O_3||C$  / Е. В. Поляков, И. В. Волков, В. Н. Красильников, А. А. Иошин // *Радиохимия*. – 2023. – Т. 65, № 1. – С. 70-82. – DOI 10.31857/S0033831123010100.
3. Polyakov, E. V. Sorption Kinetics of  $^{60}Co$  with Termoxid 35 Composite Sorbent in the Presence of Humic Acids / E. V. Polyakov, E. I. Denisov, I. V. Volkov // *Radiochemistry*. – 2022. – Vol. 64, № 2. – P. 183-192. – DOI 10.1134/S1066362222020102.
4. Патент № 2774876 С1 Российская Федерация, МПК В01J 20/08, В01J 20/20, В01J 20/30. Способ получения сорбента состава  $Al_2O_3/C$  для концентрирования радионуклидов: № 2021123922: заявл. 12.08.2021: опубл. 23.06.2022 / Е. В. Поляков, В. Н. Красильников, И. В. Волков; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.
5. Chemical Bath Precipitation and Properties of  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> Films Prepared in Aqueous Ammoniac Solutions / E. V. Polyakov, R. R. Tsukanov, L. Yu. Buldakova [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2022. – Vol. 67, № 6. – P. 912-920. – DOI 10.1134/s0036023622060195.
6. Accumulation of Trace Elements in the Marsh Frog *Pelophylax ridibundus* in Cooling Ponds of the Middle Urals / M. Y. Chebotina, V. P. Guseva, D. L. Berzin [et al.] // *Inland Water Biology*. – 2022. – Vol. 15, № 2. – P. 189-194. – DOI 10.1134/S1995082922020043.
7. Properties of Prussian Blue filled membrane mini-reactor in Cs(I) adsorption processes / A. Ioshin, E. Polyakov, I. Volkov, E. Denisov // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2021. – Vol. 12, № 4. – P. 512-519. – DOI 10.17586/2220-8054-2021-12-4-512-519.
8. Polyakov, E. V. Sorption of  $^{60}Co$  with Composite Sorbent Termoksid-35 in the Presence of Humic Acids / E. V. Polyakov, I. V. Volkov, E. I. Denisov // *Radiochemistry*. – 2021. – Vol. 63, № 6. – P. 774-781. – DOI 10.1134/S1066362221060096.

9. Interaction of Microelements at Coprecipitation with Humic Acids / E. V. Polyakov, I. V. Volkov, A. A. Ioshin [et al.] // Radiochemistry. – 2020. – Vol. 62, № 1. – P. 85-94. – DOI 10.1134/S1066362220010117.

10. V.N. Krasil'nikov, O.D. Linnikov, O.I. Gyrdasova, I.V. Rodina, A.P. Tyutyunnik, I.V. Baklanova, E.V. Polyakov, N.A. Khlebnikov, N.V. Tarakina, Synthesis of nanostructured carbon materials with different morphology of aggregates and their sorption properties with respect to nickel(II) ions. Solid State Sciences, Volume 108, 2020, 106429. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106429>.

11. Патент № 2680507 С1 Российская Федерация, МПК C02F 9/04, C02F 1/28, C02F 1/42. Способ очистки вод, загрязненных тритием: № 2018108984; заявл. 14.03.2018; опубл. 21.02.2019 / Е. В. Поляков, М. Я. Чеботина, И. В. Волков, В. П. Гусева; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.

Поляков Евгений Валентинович



7.05.2024

Доктор химических наук, специальность 02.00.04 – физическая химия, старший научный сотрудник.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твёрдого тела Уральского отделения РАН

Заведующий лабораторией физико-химических методов анализа, главный научный сотрудник.

620108, г. Екатеринбург, ул. Первомайская 91

Телефон: (343)3744814, сот. тел. +79222111665, эл. почта: polyakov@ihim.uran.ru

Я, Поляков Евгений Валентинович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Полякова Е.В. заверяю:

учёный секретарь ИХТТ УрО РАН

к.х.н.



 О.А. Липина