

ОТЗЫВ

официального оппонента Чуппиной Светланы Викторовны на диссертацию Калашниковой Галины Олеговны на тему: «Получение новых сорбентов цезия, серебра и йода путём обратимой трансформации линтиситоподобных титаносиликатов (синтез, свойства и перспективы использования)», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ

Диссертационная работа Калашниковой Галины Олеговны посвящена разработке принципиальной технологической схемы гидротермального получения аналогов природных титаносиликатов с использованием продуктов переработки титанита, перовскита и лопарита. Для решения поставленной задачи изучены свойства, структура и условия образования ряда природных прототипов – минералов кукисумит, линтисит, тундрит, чильманит и Начильманит. Особое внимание уделено определению перспективных направлений использования синтезированных новых сорбентов.

Актуальность темы диссертационного исследования обусловлена в первую очередь следующим:

- в настоящее время в РФ имеется значительный разрыв между достижениями минералогии и возможностями промышленного масштабирования известных технологий получения монофазных кристаллических функциональных материалов;

- существует настоятельная необходимость повышения эффективности использования минерального сырья, вовлечения полупродуктов и техногенных отходов переработки титанового сырья Кольского полуострова в хозяйственный оборот;

- экологические проблемы в регионе стоят остро и требуют своего решения.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации Калашниковой Г.О., высокая. Для обоснования цели и задач исследования, положений и выводов разделов диссертации соискатель проводит анализ 192 источников по теме диссертации. В работе Калашниковой Г.О. представлен большой объем богато иллюстрированных экспериментальных данных.

В главе 3 показано, что при протонировании титаносиликатов из групп линтисита и тундрита имеет место обратимая трансформация их кристаллической структуры, что важно для создания новых титаносиликатов, свойства которых определяются природой одно- и двухвалентных катионов, внедряющихся в кристаллическую структуру H-замещенных форм.

Состав и структура полученных протонированных (декаатионизированных) форм кукисвумита и линтисита охарактеризованы данными рентгенофазового, электронно-микроскопического и микронзондового анализов, ИК спектроскопии.

Процессы деградации H-замещенных форм кукисвумита в интервале температур 25 – 400 °C описаны с использованием терморентгенографического анализа и ИК спектроскопии. Сделан вывод о первоочередном удалении из межблокового пространства молекул воды, укреплении водородных связей между блоками, уплотнении структуры по оси *a* при прокаливании H-формы кукисвумита при 300 °C.

Исследование сорбции из растворов, проведенное для H-замещенных форм кукисвумита и линтисита, позволило выбрать значительную группу образцов (L3:Li, K3:NaLi, K3:NaCs, K3:Ag), представляющих интерес для решения практических материаловедческих задач. В частности, показана перспективность композита K3:Ag для использования в качестве регенерируемого сорбента для локализации йода.

Дифрактометрическим методом проведена оценка влияния термической обработки на переход чильманита-(Ce) в тундрит-(Ce). Показано, что при 250 °C происходят изменения параметров кристаллической решетки, перестройка идет по схеме «монокристалл в монокристалл».

Глава 4 посвящена разработке методов получения синтетического Na-аналога линтисита (AM-4) и его протонированной формы со слоистой структурой (SL3). Рассмотрен гидротермальный синтез AM-4 по схеме Дадачова с использованием три- и тетрахлорида титана, установлено, что продукты синтеза полифазны.

Проанализировано влияние на состав и структуру, выход продуктов реакции следующих факторов: мольное соотношение компонентов

реакционной смеси, продолжительность и температура синтеза, внесение заправки, наличие примесей в реагентах, параметры перемешивания, градиент температур в автоклаве. Установлено, что решающее значение имеет регулирование пересыщения раствора методом принудительного перепада температур в автоклаве во время синтеза.

При использовании три- и тетрахлоридов титана разработан трехстадийный синтез микропористого титаносиликата АМ-4. Полученная схема синтеза проработана для АСОТ – твердого полупродукта сернокислотной переработки хибинского титанита.

Протонированием порошкообразного АМ-4 получен продукт SL3, с близкими к АМ-4 свойствами поверхности.

Глава 5 посвящена исследованию свойств SL3 и его модификаций и оценке перспектив использования материалов на их основе. Показана возможность их использования в качестве сорбентов для извлечения радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr из растворов сложного состава (^{90}Sr из морской воды, ^{137}Cs из раствора кубового остатка АЭС РБМК); в качестве компонентов титанатной керамики (SL3:Cs в схемах очистки ЖПО), для сорбции йода на SL3:Ag, для сорбции серебра из электролита при производстве катодной меди.

Спектрофотометрическим методом с использованием ферроина изучены фотокаталитические свойства АМ-4, SL3, SL3:Ag и SL3:CsNa.

Выводы по диссертации достоверны и возражения не вызывают, рекомендации взвешенные.

Научная новизна диссертационной работы высокая. Впервые открыт (что подтверждено свидетельством ММА) и изучен новый минерал – титаносиликат чильманит-(Ce). Изучены кристаллохимические особенности, температурная устойчивость и ионообменные свойства минералов групп линтисита и тундрита, что ценно само по себе и позволило определить условия гидротермального синтеза их синтетических аналогов. Новизна технологических решений подтверждена 2 патентами РФ.

Практическая значимость диссертации Калашниковой Г.О. заслуживает самой высокой оценки. Определены оптимальные условия синтеза и разработаны основы новых технологий для продуктов АМ-4 и SL3,

для процесса получения АМ-4 рассчитаны материальные потоки технологии. Определены возможные сферы применения синтезированных сорбентов. Возможность использования сорбентов, синтезированных в рамках диссертационной работы, для извлечения радионуклидов цезия и стронция из растворов сложного солевого состава засвидетельствовано актом испытаний ИФХЭ РАН.

Вопросы и замечания по работе:

1) В синтезе использована соль предварительно перекристаллизованная АСОТ, т.к. примеси алюминия мешали получению монофазного продукта. Уточните, насколько процесс синтеза АМ-4 чувствителен к примесям, какая концентрация алюминия была до перекристаллизации, как проводили операцию перекристаллизации, до какого уровня удалось снизить содержание примеси в АСОТ.

2) В таблице 5.13 приведены значения эффективности разрушения индикатора для титаносиликатов и диоксидов титана. Какая погрешность определения была в опытах? Не страдают ли приведенные значения избыточной точностью?

3) В работе изредка встречаются пунктуационные ошибки, в частности на стр. 5, 7, 8, 25.

Диссертационная работа апробирована очень подробно. Автореферат и работы диссертанта, опубликованные по теме диссертации, полностью отражают ее содержание.

Диссертация и автореферат оформлены аккуратно, написаны грамотно. Незначительные поправки не снижают очень хорошего впечатления от выполненного на высоком уровне научного исследования.

Учитывая все перечисленное, считаю, что диссертация Калашниковой Галины Олеговны является законченной научно-квалификационной работой, которая содержит новое решение актуальной научной задачи, имеющей большое значение для технологии неорганических веществ – предложены новые технологии синтеза микропористого каркасного титаносиликата АМ-4 и

слоистого титаносиликата SL3, определены области применения синтезированных сорбентов.

Диссертационная работа Калашниковой Галины Олеговны на тему: «Получение новых сорбентов цезия, серебра и йода путём обратимой трансформации линтиситоподобных титаносиликатов (синтез, свойства и перспективы использования)» полностью соответствует специальности 05.17.01 - «технология неорганических веществ», и требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор - Калашникова Галина Олеговна - достойна присуждения ученой степени кандидата технических наук.

Официальный оппонент

Д.х.н., доцент,

научный руководитель химических технологий

ООО «Группа НМП» – управляющая организация ЗАО «Нева металл посуда»

Чуппина С.В.

23.11.2016

Адрес: 195067, Россия, Санкт-Петербург, пр. Маршала Блюхера, 78 лит. Н

Тел.: 8 (951) 667-55-95

E-mail: tchoup@mail.ru

*Подпись доктора химических наук, доцента Чуппиной Светланы Викторовны
заверяю:*

Исполнительный директор

ООО «Группа НМП»



Котов С.Б.