

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.105.01  
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕ-  
ЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕ-  
МЕНТОВ И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ им. И.В. ТАНАНАЕВА КОЛЬСКОГО  
НАУЧНОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК ПО ДИССЕРТА-  
ЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 09.12.2016 № К- 56

О присуждении Калашниковой Галине Олеговне, (Российская Федерация)  
ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Получение новых сорбентов цезия, серебра и иода путём обра-  
тимой трансформации линтиситоподобных титаносиликатов (синтез, свой-  
ства и перспективы использования)»

по специальности 05.17.01 – «Технология неорганических веществ» принята  
к защите «03.10.2016», протокол № 4 диссертационным советом Д 002.105.01  
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ин-  
ститута химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени  
И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук,  
184209, Апатиты, Мурманская область, Академгородок, 26а, приказ  
№714/НК от 02.11.2012.

Соискатель - Калашникова Галина Олеговна, 1989 года рождения. В  
2012 году окончила Федеральное государственное бюджетное образователь-  
ное учреждение высшего профессионального образования «Мурманский гос-  
ударственный технический университет». В 2016 году окончила аспирантуру  
при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте  
химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Та-  
нанаева Кольского научного центра Российской академии. Работает младшим  
научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учре-  
ждении науки Кольском научном центре Российской академии наук.

Диссертация выполнена в Отделе исследований природных и синтети-  
ческих нано- и микропористых веществ Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Кольского научного центра Российской ака-  
демии наук и в лаборатории химии и технологии сырья тугоплавких редких  
элементов Института химии и технологии редких элементов и минерального  
сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии  
наук.

**Научный руководитель** - доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РАН Николаев Анатолий Иванович, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией химии и технологии сырья тугоплавких редких элементов.

**Официальные оппоненты:**

1. Макаров Николай Александрович, РФ, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», г. Москва, профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

2. Чуппина Светлана Викторовна, РФ, доктор химических наук, доцент, научный руководитель химических технологий ЗАО «Нева металл посуда», г. Санкт-Петербург

дали положительные отзывы на диссертацию.

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» (ТГУ) (г. Томск) в своем положительном заключении, подписанном Борило Л.П., доктором технических наук, профессором кафедры неорганической химии химического факультета и утвержденном Ивоным И.В., доктором технических наук, профессором, проректором ТГУ по научной работе, указала, что диссертация является законченной научно-квалификационной работой, содержащей новое решение актуальной научной задачи о составе, структуре, дисперсности и основных свойствах продуктов синтеза, закономерностей трансформации линтиситоподобных титаносиликатов по схеме «монокристалл в монокристалл»; создание перспективной технологии гидротермального синтеза  $\text{Na}_3\text{NaTi}_2[\text{Si}_4\text{O}_{14}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (АМ-4) из сырья Кольского полуострова; разработке на его основе технологии получения новых сорбентов цезия, серебра и иода посредством обратимой трансформации АМ-4 и определение перспективных областей использования полученных материалов. Разработка технологических процессов получения этих практически ценных и востребованных композиционных материалов вносит существенный научный и практический вклад в технологию неорганических веществ. По своей актуальности, объему выполненных исследований, научной новизне и практической значимости полученных результатов работа соответствует критериям, предъ-

являемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук, изложенным в п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Правительством Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Калашникова Галина Олеговна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Соискатель опубликовал 1 статью в международном журнале, индексируемом Web of Science, 2 статьи в отечественных журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных положений кандидатских диссертаций, 2 патента РФ и ещё 19 работ в прочих отечественных журналах и материалах со-вещаний. Все работы по теме диссертации. Авторский вклад Калашниковой Г.О. в указанных публикациях - не менее 80%.

Наиболее значимые научные работы:

1. Применение титансодержащих сорбентов для очистки жидких радиоактивных отходов с последующей консервацией радионуклидов в титанатных керамиках типа SYNROC / С. Н. Бритвин, Л. Г. Герасимова, Г. Ю. Иванюк, Г. О. Калашникова, М. Г. Кржижановская, С. В. Кривовичев, В. Ф. Марарица, А. И. Николаев, О. А. Огинова, В. Н. Пантелеев, В. А. Хандобин, В. Н. Яковенчук, Н. Ю. Яничева // Химическая технология. 2015. № 4. С. 229-238.
2. Получение новых функциональных материалов методом самосборки титаносиликатных наноблоков  $Ti_2Si_4O_{10}(OH)_4$  / Г. О. Калашникова, Е. А. Селиванова, Я. А. Пахомовский, Е. С. Житова, В. Н. Яковенчук, Г. Ю. Иванюк, А. И. Николаев // Перспективные материалы. 2015. № 10. С. 64-72.
3. Новые функциональные материалы на основе синтетических аналогов иванюкита и кукисвумита / Г. О. Калашникова, Н. Ю. Яничева // Вестник КНЦ РАН. 2014. № 4(19). С. 66-71.
4. Kihlmanite-(Ce),  $Ce_2TiO_2[SiO_4](HCO_3)_2(H_2O)$ , a new rare earth mineral from a pegmatite of the Khibiny alkaline massif, Kola Peninsula, Russia / V. N. Yakovenchuk, S. V. Krivovichev, G. Y. Ivanyuk, Ya. A. Pakhomovsky, E. A. Selivanova, E. A. Zhitova, G. O. Kalashnikova, A. A. Zolotarev, J. A. Mikhailova, G. I. Kadyrova // Mineralogical Magazine. 2014. Vol. 78(3). P. 483-496.
5. Пат. 2567314 РФ. МПК C01G 23/00, C01B 33/20 (2006.01). Способ получения кристаллического титаносиликата / Калашникова Г.О., Николаев А.И., Герасимова Л.Г. и др.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН, Кол. науч. центр РАН. – 2014114241/05; заявл. 10.04.2014; опубл. 10.11.2015, Бюл. № 31.

6. Пат. 2568699 РФ. МПК В01J 20/02, С01В 33/20 (2006.01). Способ получения натрийсодержащего титаносиликата / Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Щукина Е.С. и др.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. – 2014126038/05; заявл. 26.06.2014; опубл. 20.11.2015, Бюл. № 32.

На диссертацию и автореферат поступило 5 отзывов. Все отзывы положительные, в некоторых имеются вопросы и замечания.

1. Отзыв заведующего лабораторией каталитических процессов синтеза элементоорганических соединений Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, д.т.н., профессора РАН Адонина Н. Ю. и ведущего научного сотрудника лаборатории каталитических процессов синтеза элементоорганических соединений Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, д.х.н. Тимофеевой М.Н. содержит следующие вопросы и замечания:

1. На страницах 3 и 13 присутствуют ни к чему не относящиеся ссылки, по видимому, перекочевавшие в автореферат из текста диссертации. 2. Очень сложно понять смысл некоторых предложений в тексте. Например, на стр. 6 «Природный материал, использованный в настоящей работе, предоставлен автору В.Н. Яковенчуком и Ю.П. Меньшиковым, а также собран в ходе работ на проявлении чильманита-(Ce) и тундрита-(Ce)», «инфракрасный анализ на спектрометрах Nicolet 6700» 3. Согласно страницы 10, линтисит и ку-кисвумит содержат примеси ионов железа. Происходит ли их «вымывание» в ходе обработки образцов 0.5M HCl? 4. К сожалению, информация о фотокалитических свойствах SL3 в реакции обесцвечивания ферроина ограничена. Можно ли сравнить активность образца с активностью систем, изученных в литературе в данной реакции?

2. Отзыв заведующего лабораторией хроматографии радиоактивных элементов Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, доктора химических наук Милютин В.В. содержит следующие замечания:

1. Хотя в автореферате сказано (С.12), что «Эксперименты по сорбции одно- и двухвалентных катионов на К3 и L3 показали, что оба соединения заметно поглощают катионы Li, Na, Ca, Cs и Ag из слабощелочных и щелочных растворов ...», значения емкости сорбентов по перечисленным катионам не приводятся. 2. Автором не указывается, происходит ли вымывание серебра при обработке композитного материала К3:AgI раствором концентрированной азотной кислоты, а также сколько циклов после такой обработки сорбент может быть использован без потери сорбционных характеристик. 3. При описании синтеза монофазного материала AM-4 не указан размер получаемых



частиц, а также не приводятся показатели воспроизводимости основных физико-химических характеристик полученного материала.

3. Отзыв начальника управления развития горно-обогатительного производства обособленного подразделения АО «ФосАгро-Череповец» в г. Кировске, к.т.н. Калугина А.И. и гл.специалиста Аналитического центра ОАО "Апатит", к.т.н. Плешакова Ю.В. содержит следующие вопросы и замечания:

1. Практическая значимость предлагаемой схемы получения новых материалов и экономические показатели такой технологии основываются на лабораторных данных. Было бы интересно провести сравнение с другими известными прототипами. 2. Утверждения автора о найденных оптимальных условиях синтеза аналога линтисита АМ-4 не подтверждены в автореферате достаточным экспериментальным материалом. Очевидно, всё это приведено в диссертации. Какие методы для этого использовали? 3. В качестве кремнийсодержащего компонента автор использовал реактивный кремнийсиликат натрия. Возможно ли применение для этой цели продукта технической чистоты – жидкого стекла, используемого, например, в обогатительном процессе на АО «Апатит». Это может уменьшить стоимость конечных продуктов.

4. Отзыв инженера по учету ОЯТ и РАО СЗЦ «СевРАО» филиала ФГУП «РосРАО» Стогния Е.И. содержит следующие замечания:

1. В автореферате не приведены данные по возможности получения гранулированного продукта, который более технологичен для использования сорбента при очистке ЖРО на предприятиях, использующих колонные аппараты с кассетными фильтрами. 2. Проводились ли исследования по сорбции радионуклидов в динамических условиях или только в статических? 3. Найденные автором оптимальные условия трехстадийного синтеза аналога линтисита АМ-4 представляются длительными и энергозатратными, что отразится на стоимости сорбента.

5. Отзыв заместителя начальника опытного цеха, руководителя группы перспективных направлений ОАО «Соликамский магниевый завод», д.т.н. Чуба А.В. и старшего мастера опытного цеха ОАО «Соликамский магниевый завод», к.т.н. Цурика А.А. содержит следующие замечания:

1. Стр. 11: Сколько циклов регенерации могут выдержать указанные сорбенты АМ-4 и SL3? 2. Стр. 15, рис. 4: Светлые области на фотографии связаны с рассеянием электронов на кристаллах иодида серебра или с чем-то другим? 3. Стр. 14: Допускают ли условия синтеза АМ-4 отклонения мольного отношения компонентов от указанных значений? 4. Насколько конкурентны

предлагаемые автором разработки в сравнении с известными зарубежными аналогами? Насколько оригинальны предложенные автором подходы?

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

- показано, что изучение состава, структуры, свойств и условий образования в природе редких минералов значительно упрощает синтез их аналогов и определение направлений модифицирования и использования;
- впервые установлено, что структура титаносиликатов из групп линтисита и тундрита при протонировании обратимо трансформируется по схеме «монокристалл в монокристалл», что позволяет создавать новые титаносиликаты с изменяющимися свойствами;
- разработана защищенная патентом РФ схема ступенчатого синтеза монофазного  $\text{Na}_3\text{NaTi}_2[\text{Si}_4\text{O}_{14}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (АМ-4) из продуктов переработки доступного титанового сырья – лопаритового и титанитового концентратов;
- установлено, что в кислой среде АМ-4 трансформируется в слоистый титаносиликат SL3, кристаллическая структура которого составлена из электронейтральных наноблоков  $\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4$ , удерживаемых водородными связями. SL3 селективно извлекает одновалентные катионы, что позволило использовать его для извлечения серебра из технологических растворов сложного состава и  $^{137}\text{Cs}$  из ЖРО;
- показано, что серебросодержащая форма SL3:Ag может быть использована в качестве перспективного регенерируемого сорбента для иммобилизации радиоактивных форм иода.

**Теоретическая значимость работы обоснована тем, что:**

- открыт и изучен новый каркасный Na-Ce карбонатсодержащий титаносиликат чильманит-(Ce), близкий по строению слоистого мотива структуры к минералам группы линтисита;
- определены закономерности трансформации кристаллической структуры линтиситоподобных титаносиликатов по схеме «монокристалл в монокристалл»;
- установлена последовательность фазообразования при трёхстадийном гидротермальном синтезе АМ-4 (натисит-паранатисит→ситинакит→АМ-4);
- выявлена связь между температурой гидротермального синтеза титаносиликатов и последовательностью образования их природных прототипов в естественных условиях.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

– усовершенствованы схемы переработки титанита и лопарита за счет включения в них стадий получения титаносиликатных материалов для сорбции и катализа (AM-4, SL3 и др.);

– разработана технология получения новых линтиситоподобных титаносиликатов посредством их обратимой трансформации по схеме «монокристалл в монокристалл»;

– новый титаносиликат SL3 был использован как регенерируемый селективный сорбент серебра из технологических растворов и селективный сорбент  $^{137}\text{Cs}$  из ЖРО;

– соединение SL3:Ag рекомендовано к использованию в качестве регенерируемого сорбента иода из водных растворов.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

- для экспериментальных работ использованы современные методы физико-химического анализа на сертифицированном оборудовании, экспериментальные данные сопоставлены на воспроизводимость и подтверждены при исследовании различными методами анализа;

- исследования основаны на большом массиве воспроизводимых и проверяемых экспериментальных данных, взаимосогласующихся при изучении синтеза и свойств целевых продуктов, соответствуют опубликованным по теме диссертации результатам исследований;

- идея базируется на обобщении и критическом анализе передовой отечественной и зарубежной литературы;

- использованы современные методические подходы к направленному синтезу материалов с заданными свойствами;

- установлено совпадение результатов лабораторных исследований природного материала с результатами анализа наработанной партии целевых продуктов синтетического материала и его практической проверки;

- использованы современные методики сбора, обработки и анализа информации.

Личный вклад соискателя состоит в: подготовке аналитического обзора литературных данных; отборе и детальном изучении образцов природных минералов; специализированной подготовке образцов для монокристалльных и порошковых рентгеновских исследований, электронно-зондового микроанализа, инфракрасной спектроскопии; проведении фотометрического анализа, а также в обработке полученных данных. При работе с синтетическими соединениями автор лично разрабатывал условия синтеза продуктов, планировал эксперимент и проводил синтезы. Получение, обработка и обобщение полученных данных, про-

гнозирование путей практического использования результатов исследования, написание статей, заявок на изобретения, материалов для участия в конференциях и международных выставках проводились при определяющем участии автора. На заседании 09.12.2016 диссертационный совет принял решение присудить Калашниковой Г.О. ученую степень кандидата технических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 10 докторов наук по специальности 05.17.01 – «Технология неорганических веществ», участвовавших в заседании, из 20 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 18, против нет, недействительных бюллетеней нет.

Зам. Председателя  
диссертационного совета



*Handwritten signature in blue ink.*

Сидоров Николай Васильевич

Ученый секретарь  
диссертационного совета

*Handwritten signature in blue ink.*

Громов Петр Борисович