

ОТЗЫВ
официального оппонента Н.А. Макарова на диссертационную работу
Калашниковой Галины Олеговны
«Получение новых сорбентов цезия, серебра и иода путем обратимой трансформации
линтиситоподобных титаносиликатов»,
(синтез, свойства и перспективы использования)
представленную на соискание ученой степени
кандидата технических наук по специальности
05.17.01 – *Технология неорганических веществ*

На отзыв представлена диссертация, изложенная на 154 страницах машинописного текста, состоящая из введения, 5 глав, заключения, списка цитируемых литературных источников из 192 наименований и 3 приложений.

На основании изучения представленных материалов диссертации, автореферата, опубликованных по теме диссертации печатных работ установлено нижеследующее.

Актуальность темы диссертационной работы обоснована и не вызывает сомнения. В настоящее время важной является проблема очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) от радионуклидов. Аналогичным образом, не лишена актуальности задача очистки сточных вод от тяжелых металлов. С этой точки зрения, несомненно, полезными являются неорганические пористые материалы с определенным соотношением мезо- и микропор. Подобные структуры созданы природой. Одними из представителей природных минералов, позволяющих решить поставленную задачу, являются линтисит, ситинакит, кукисвумит, тундрит и некоторые другие, представляющие собой титаносиликаты. Однако, природные минералы содержатся, как правило, в составе горных пород. Таким образом, актуальной является задача создания в промышленных условиях синтетических материалов, по свойствам аналогичных или превосходящих природные.

Титаносиликаты группы линтисита являются каркасными структурами с каналами фиксированного размера, в которых расположены катионы щелочных металлов, что предопределяет достаточную жесткость структуры. Подобные структуры сложно модифицировать. Тем не менее известно, что Хибинские и Ловозерские массивы богаты минералами групп линтисита и тундрита, структурным элементом которых является слоистый мотив. Наличие такого мотива придает существенную гибкость каркасу. Преобразование каркасной структуры в ленточную позволяет значительно повысить сорбционную емкость, как с точки зрения катионного, так и анионного обмена.

Понимание принципов образования таких минералов и закономерности протекания в них реакций ионного обмена дает возможность синтезировать новые материалы на их основе. Полученные в последние годы сведения о ионообменных материалах такого типа,

вместе с постоянно возрастающим вниманием к проблемам устойчивого развития, в том числе проблемам экологии, делают проведенные автором исследования актуальными.

Степень обоснованности научных положений и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Основные научные положения, выводы и рекомендации, представленные в работе, являются достаточно обоснованными и доказательными.

На основании научных положений автор успешно решает практические задачи. Усовершенствованы схемы переработки титанита и лопарита за счет включения в них стадий получения титаносиликатных материалов для сорбции и катализа; разработана технология получения новых линтиситоподобных титаносиликатов посредством их обратимой трансформации по схеме «монокристалл в монокристалл»; получен титаносиликат SL3 в качестве регенерируемого селективного сорбента серебра из технологических растворов и селективного сорбента ^{137}Cs из жидких радиоактивных отходов

Полученные результаты не противоречат известным теоретическим положениям в области минералогии, кристаллографии и физико-химии неорганических веществ и дают дополнительную информацию в этой области.

Характер структуры работы, методологии и последовательность выполнения исследований свидетельствуют о системном подходе при изучении проблем.

Научные положения, выводы и практические рекомендации достаточно полно обоснованы.

Достоверность и новизна положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, достигается за счет использования взаимодополняющих экспериментальных данных, полученных современными методами исследования на поверенной аппаратуре, воспроизводимостью данных, их сопоставимостью с результатами других авторов и контролем независимых экспертов (меморандум Международной минералогической ассоциации, акт испытаний SL3 для переработки жидких радиоактивных отходов).

Новизна и ценность выполненной работы заключается в том, что соискателем:

- получен новый Na-Ce карбонатсодержащего титаносиликата чильманита-(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 трехстадийном

гидротермальном синтезе АМ-4 (натисит-паранатисит → ситинакит → АМ-4);

- выявлена связи между температурой гидротермального синтеза титаносиликатов и последовательностью образования их прототипов в природных условиях.

В целом выводы и рекомендации, изложенные в работе, сформулированы достаточно четко, конкретно и имеют научную новизну. Новизна работы подтверждена наличием 2 патентов РФ на изобретения.

Практическая ценность диссертационной работы автора не вызывает сомнений:

- усовершенствованы схемы переработки титанита и лопарита за счет включения в них стадий получения титаносиликатных материалов для сорбции и катализа (АМ-4, SL3);
- разработана технология получения новых линтиситоподобных титаносиликатов посредством их обратимой трансформации по схеме «монокристалл в монокристалл»;
- получен новый титаносиликат SL3 в качестве регенерируемого селективного сорбента серебра из технологических растворов и селективного сорбента ^{137}Cs из жидких радиоактивных отходов;
- рекомендовано к использованию соединение SL3:Ag в качестве регенерируемого сорбента иода из водных растворов и фотокатализатора.

Оценка содержания диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка цитируемых литературных источников из 192 наименований и 3 приложений.

Во введении обоснована актуальность темы на основании изученного значительного объема отечественной и зарубежной литературы. Сформулирована рабочая гипотеза, цель и задачи исследования, научная новизна и практическая ценность работы.

В первой главе даны общие сведения о строении, синтезе и практическом использовании титаносиликатов. Показано, что наиболее перспективными являются каркасные и слоистые гетерополиэдрические соединения, удачно сочетающие цеолитоподобные структуры и соответствующие им свойства, а также более высокую устойчивость к воздействию радиации, температуры и агрессивных сред.

При поиске возможных путей формирования титаносиликатных материалов основное внимание уделено минералам групп линтисита и тундрита в силу особенностей строения их кристаллической структуры: выраженный слоистый мотив и наличие в титаносиликатных слоях открытых каналов подобных цеолитам. Рассмотрены основные известные методы получения синтетического Na-аналога линтисита АМ-4. Проанализированы положительные и отрицательные стороны предложенных схем синтеза, а также ионообменные свойства

этого материала. Приведены данные о запасах и добыче титансодержащего сырья Кольского полуострова, а также производства на его основе титансодержащих концентратов и другой титановой продукции. Проведена оценка перспектив производства новых титаносиликатных сорбентов в регионе.

В результате анализа литературных данных по месторождениям титансодержащего сырья Мурманской области, высокой степени заинтересованности современного материаловедения в титаносиликатных материалах с различными свойствами, а также наличия возможности изучения природных прототипов данных материалов, сделан вывод о том, что регион обладает действительно большими возможностями и перспективами для создания рассматриваемых в работе соединений.

Важность поиска и организации производства таких сорбционных материалов в регионе также продиктована неблагоприятной экологической обстановкой, связанной с накоплением жидких радиоактивных отходов, а также низкой степенью очистки сточных вод горно-перерабатывающих и металлургических предприятий

Во второй главе диссертант обосновал выбор объектов и методов исследований. Приведена номенклатура параметров технологического процесса изготовления корундо-силлиманитовых оболочек, в которой представлены новые параметры, влияющие на их качество. Исследования выполнены с применением современных приборов и аппаратуры. Применяемые методики обеспечивают достаточно высокую точность вычислений и измерений.

В качестве объектов исследований для проведения экспериментов по изучению термической стабильности, ионообменных свойств и возможности создания новых соединений с изменяющимися свойствами путем являлись следующие природные минералы: кукисумит, линтисит, тундрит, чильманит, Na-чильманит.

В качестве объектов исследования синтетического происхождения использованы полученные автором в процессе разработки новой методики синтеза AM-4 материалы: рутил, аналог линтисита (AM-4), аналог зорита (ETS-4), аналог ситинакита (IONSIVE IE-911), аналог иванюкита, аналог декатионизированного линтисита (SL3) и его модифицированные формы.

Для выполнения поставленных задач был задействован широкий спектр современных и дополняющих их общепринятых минералогических, рентгеноструктурных и химических методов исследования вещества.

В третьей главе описана трансформация кристаллической структуры линтисита, кукисумита и чильманита-(Ce) по схеме «монокристалл в монокристалл». Показано, что все минералы группы линтисита, равно как AM-4, обладают достаточно слабыми обменными

свойствами в отношении ионов Cs^+ , Rb^+ и K^+ . При этом в любых кислых средах линтисит и кукисумит быстро теряют не только внекаркасные катионы Na^+ и молекулы воды, но и «сшивающие» катионы Zn^{2+} или Li^+ , переходя в близкие по составу и структуре соединения L3 и K3. При перестройке кристаллической структуры происходит сдвиг соседних титаносиликатных наноблоков по осям b и c , а также сжатие структуры по оси a . Плотнo вставленные друг в друга гофрированные титаносиликатные слои толщиной порядка 10 нм прочно удерживаются водородными связями между кремнекислородными тетраэдрами и титанокислородными октаэдрами соседних наноблоков, что и обеспечивает сохранность морфологии кристаллов кукисумита (линтисита) при переходе в L3 (K3) и их высокую устойчивость к агрессивным средам.

Установлено, что при прокаливании K3 до 300 °C происходит удаление из межблокового пространства остающихся там молекул воды, укрепление водородных связей между блоками и, как следствие, доуравновешивание положения соседних блоков и дополнительное уплотнение структуры по оси a . Полученные результаты позволяют получить высококристаллическую форму K3, а также намечают путь к «доработке» модифицированных образцов K3 с целью получения более кристаллических соединений. Аналогичные превращения при термической обработке отмечены для еще одной пары минералов: чильманита-(Ce) и тундрита-(Ce).

Эксперименты по сорбции одно- и двухвалентных катионов на K3 и L3 показали, что оба соединения заметно поглощают катионы Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cs^+ и Ag^+ из слабощелочных и щелочных растворов без изменения формы кристаллов. Кристаллическая структура литиевых модификаций близка к структуре K3 (L3), в которой пятигранные каналы Na1 заняты катионами Li^+ . Остальные соединения являются одномерно-разупорядоченными.

Полученные результаты позволяют автору выдвинуть положение о том, что кристаллическая структура титаносиликатов из групп линтисита и тундрита при протонировании обратимо трансформируется по схеме «монокристалл в монокристалл», что позволяет создавать новые титаносиликаты с изменяющимися свойствами посредством внедрения одновалентных и двухвалентных катионов в структуру H-замещенных форм.

Проведенные исследования позволили автору понять возможные механизмы трансформации титаносиликатов по схеме «монокристалл в монокристалл», определить вероятные P-T условия образования минералов группы линтисита в природе и, таким образом, наметить пути создания полностью синтетических титаносиликатных материалов, - аналогов K3 и L3, - для их практического использования.

В четвертой главе представлены результаты исследований по изучению воспроизводимости основного гидротермального синтеза AM-4 по методу М. С. Дадачова,

выявлению его недостатков и разработке нового алгоритма получения монофазного высококристаллического продукта, ориентированного на использование компонентов, производимых региональными компаниями. Показано, что для удешевления конечного продукта возможна замена кислого раствора трихлорида титана реagentной чистоты, используемого в методике Дадачова (20 мас. % $TiCl_3$ в 2 н растворе HCl), на тетрахлорид титана, производимый АО «Соликамский магниевый завод» (СМЗ) из лопаритового концентрата Ловозерского месторождения (Кольский полуостров). По качеству $TiCl_4$ СМЗ сопоставим с реактивом квалификации о.с.ч., но по стоимости он примерно в 3 раза дешевле трихлорида титана. Продукты синтеза, полученные по методике Дадачова, практически всегда являются полифазными; монофазный продукт образуется нерегулярно. Неконтролируемая кристаллизация полифазных продуктов неприемлема для организации промышленного производства АМ-4. Поэтому для решения проблемы стабильного получения этого соединения автором проведен поиск оптимальных условий его синтеза.

Осуществлен синтез АМ-4 на основе наиболее часто используемых $TiCl_3$ и $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$. Регулирование пересыщения исходного раствора посредством создания принудительного перепада температур, выбранных из экспериментальных данных, на протяжении всего синтеза позволяет добиться стабильного получения монофазного АМ-4.

При распространении алгоритма трехстадийного синтеза АМ-4 из хлоридов титана на соль АСОТ, $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$ – продукта переработки Кольского титанового сырья – титанита, лопарита и перовскита удастся добиться значительного упрощения процесса подготовки реакционной смеси. Соль АСОТ хорошо растворима в воде и более безопасна в обращении по сравнению с $TiCl_3$ и, особенно с $TiCl_4$, относящимся ко второму классу опасности, что требует соблюдения особых мер по хранению, транспортировке и использованию. В результате гидротермального синтеза на основе АСОТ образуются гранулы монофазного АМ-4 высокого качества, что подтверждено рентгенофазовым анализом. Это позволяет рекомендовать авторскую методику гидротермального синтеза АМ-4 на основе перекристаллизованной соли АСОТ в качестве наиболее подходящего метода для обеспечения стабильного получения монофазного продукта. При этом вместо дорогих реагентов используют полупродукт переработки доступного титанового сырья местного производителя (АО «ФосАгро»), что, является несомненным достоинством работы. Кроме того, маточный раствор от синтеза АМ-4 можно использовать повторно в качестве дополнительного источника натрия и кремния.

Соискатель показал, что кристаллическая структура SL3, полностью подобная структуре L3 и изоморфная K3, составлена из устойчивых электронейтральных блоков $Ti_2Si_4O_{10}(OH)_4$, удерживаемых водородными связями, и перспективна для сорбции

одновалентных катионов из водных растворов широкого диапазона кислотности-щелочности и получения материалов посредством внедрения подходящих катионов в каналы Na1 и межблоковое пространство. Поскольку все перечисленные преобразования происходят по схеме «монокристалл в монокристалл» без потери кристалличности розеток, имеются все основания рассматривать SL3 в качестве многократно регенерируемой кристаллической матрицы для подвижных катионов щелочных и щелочноземельных элементов с целью создания новых сорбентов, катализаторов, элементов питания в зависимости от природы внедряемого в структуру нового катиона.

В пятой главе приведены данные по изучению структуры и свойств SL3 и его модификаций. Проведенные исследования показали, что кристаллическая структура SL3 полностью подобна структуре L3 и изоморфна таковой K3. Она также составлена из устойчивых электронейтральных наноблоков $Ti_2Si_4O_{10}(OH)_4$, удерживаемых водородными связями, и перспективна для сорбции одновалентных катионов из водных кислых и щелочных растворов и получения новых материалов посредством внедрения других катионов, не превышающих размера каналов с Na1 в структуре AM-4 и его межблокового пространства. Преобразования кристаллической структуры AM-4 и SL3 происходят по схеме «монокристалл в монокристалл» без потери кристалличности розеток. Поэтому SL3 рассматривается в качестве многократно регенерируемой кристаллической матрицы для подвижных катионов щелочных и щелочноземельных элементов с целью создания новых сорбентов и других функциональных материалов.

Полученные автором результаты позволили выявить причину низкой сорбционной активности AM-4 по отношению к ряду катионов в кислых растворах – конкуренция процессов катионного обмена и протонирования. Учет данного фактора при проведении экспериментов в средах с диапазоном $6 < pH < 12$ позволил достичь значительного улучшения сорбционных свойств SL3 в отношении катионов Cs^+ по сравнению с таковыми AM-4. Установлено, что наиболее полное извлечение катионов Cs^+ и Na^+ при взаимодействии SL3 с раствором $CsCl + NaOH$ происходит в течение 7 часов (СОЕ в отношении Cs^+ и Na^+ составляет 34,58 и 6,99 мг/г, соответственно), а присутствие других катионов ускоряет извлечения Cs^+ .

Установлены сорбционные характеристики SL3 в отношении ^{137}Cs и ^{90}Sr на примере сорбции микроколичеств указанных радионуклидов из модельных растворов. При сорбции цезия из нейтральных растворов нитрата натрия и из щелочного модельного раствора кубового остатка реактора типа РБМК, SL3 по своей селективности практически не уступает термоксиду-35 и синтетическому иванюкиту (последний по своей емкости превосходит SL3 примерно в 10 раз). Автором показано, что SL3 обладает удовлетворительными сорбционно-

селективными характеристиками по отношению к радионуклидам ^{137}Cs и ^{90}Sr и может быть использован в качестве эффективного сорбента для их извлечения из растворов сложного солевого состава, что подтверждено актом испытаний SL3 для переработки жидких радиоактивных отходов.

Одним из важнейших преимуществ титанатных и титаносиликатных сорбентов по сравнению со всеми прочими является возможность синтеза титанатной керамики, сложенной рутилом, таусонитом, пирохлором, голландитом и сложным титанатом со структурой лейцита при температурах порядка 1000 °С. При этом SL3:Cs не является исключением, что предопределяет возможность его использования вместе с другими титансодержащими сорбентами схемах очистки жидких радиоактивных отходов. Анализ закономерностей изменения SL3:Cs при нагревании позволил автору установить, что SL3:Cs устойчив до 500 °С, а затем переходит в рентгеноаморфное титаносиликатное стекло. При температуре порядка 900 °С из него кристаллизуется титаносиликат со структурой лейцита, $\text{Cs}_2\text{Si}_4\text{Ti}_2\text{O}_{13}$, который впоследствии разлагается на рутил и кристобалит. Поскольку лейцитоподобный титаносиликат является основным локализатором цезия в титанатной керамике, при изготовлении керамических таблеток для долговременной локализации ^{137}Cs следует ограничить нагревание температурой 1000 °С.

Поскольку SL3 эффективно извлекает катионы Ag^+ из растворов его солей и устойчив в кислой среде, он может быть использован для очистки от серебра электролита, образующегося при электролитическом рафинировании меди. Эксперименты с модельными растворами, имитирующими состав электролита комбината «Североникель» (г. Мончегорск) показали, что степень извлечения серебра составляет 88 %, в то время как степень извлечения Ni, Cu и Fe не превышает 0,15%.

Эксперименты с полученным таким образом SL3:Ag позволили автору установить хорошие перспективы применения данного материала для извлечения иода из водных растворов. Установлено, что при взаимодействии SL3:Ag с раствором KI катионы Ag^+ диффундируют к поверхности твердой фазы, где образуют мельчайшие кристаллы AgI. Степень извлечения иода составила 97,6 % COE SL3:Ag по отношению к иоду. Экспериментально подтверждена и возможность регенерации SL3:AgI до исходного состояния SL3 при помощи концентрированного раствора HNO_3 (15,81 М). Примечательно, что SL3 возвращается к своему изначальному состоянию без изменения морфологии розеток, что позволяет рассматривать его в качестве многократно регенерируемого сорбента иода.

Соискатель обнаружил явление фотокаталитической активности SL3 в видимой области света при $\lambda=546$ нм по отношению к органическим соединениям на примере обесцвечивания ферроина.

Таким образом, наличие на территории Мурманской области крупных месторождений титанового сырья (лопарита, ильменита, перовскита, титаномагнетита и титанита) открывает благоприятные возможности для синтеза различных материалов, и, наряду с этим, заметного снижения их себестоимости ввиду доступности компонентов и сокращения транспортных затрат. Проведенный расчет материального баланса технологии получения АМ-4 на основе соли АСОТ показал, что выход продукта по отношению к затраченному количеству титановой соли составляет 1:1, а затраты на сырье и материалы для производства 1 т сорбента АМ-4 составляют 326,57 тыс. руб., что ниже стоимости других сорбентов для подобных целей (например, «Термоксид-35» – 1 880 тыс. руб.). При принятой стоимости сорбента 500 руб. за 1 кг сумма от реализации готового продукта составит 500 тыс. руб. Разница между затратами и суммой от реализации составляет 173, 43 тыс. руб. Эти расчеты несомненно свидетельствуют о том, что производство нового сорбента должно быть экономически эффективным. При этом ассортимент выпускаемой продукции из титанитового концентрата, а следовательно и объем его переработки будет расширен.

Необходимость организации производства таких сорбционных материалов в регионе продиктована неблагоприятной экологической обстановкой, связанной с накоплением жидких радиоактивных отходов на предприятиях РосАтома, РосРАО, Атомфлота и Северного флота, а также низкой степенью очистки сточных вод горноперерабатывающих и металлургических предприятий. Особое значение в этой связи имеет разработанная при участии автора технология прямой переработки жидких радиоактивных отходов в титанатную керамику типа «СИНПРОК» при помощи SL3, иванюкита и ЛНТ-9.

Выводы по результатам исследований обоснованы и логически следуют из содержания работы.

Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК Минобрнауки РФ. Текст написан лаконично и грамотно. Автореферат по содержанию полностью отражает содержание диссертации, основные положения которой представлены в 15 работах, в том числе в 3 статьях в научных журналах из перечня ВАК Минобрнауки РФ. Техническая новизна работы защищена двумя патентами на изобретения.

Замечания по диссертационной работе:

1. Фотокаталитические свойства SL3 и SL3:Ag, а именно фотокаталитическая активность по отношению к органическим соединениям исследована автором не достаточно подробно; относительно данных свойств имеется достаточно ограниченная информация, изложенная в разделе 5.5 диссертации. В автореферате этому вопросу посвящен единственный абзац на стр. 19;

2. Не совсем корректно как в диссертации, так и в автореферате представлены результаты рентгенофазового анализа (стр. 110, рис. 5.5 диссертации; стр. 18, рис. 6 автореферата). По одному единственному пику на кривой, соответствующей температуре термообработки 1100 °С нельзя однозначно судить о том, что идентифицируемая фаза является кристобалитом;
3. В разделе 5 стр. 110 диссертации и на стр. 20 автореферата указано, что при участии автора разработана технология прямой переработки жидких радиоактивных отходов в титанатную керамику типа СИНПРОК, представленная на VIII международной выставке – конференции «АтомЭко-2015». Тем не менее, в диссертации представлен только рис. 5.6, отражающий особенности этой технологии и являющийся скорее технологической схемой. Подробное описание технологии должно включать технологический регламент, точки контроля параметров технологического процесса;
4. В автореферате имеются некоторые неточности. Так, на стр. 3 и 13 автореферата даны ссылки на литературные источники, которые заимствованы, очевидно, при написании текста автореферата из рукописи диссертации; десятичным знаком, отделяющим целую часть десятичной дроби от дробной, должна быть запятая, а не точка;
5. Список литературы в диссертации оформлен не в полном соответствии с ГОСТ Р 7.0.5-2008 «БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА. Общие требования и правила составления». То же замечание, что и по автореферату, касается диссертации: десятичным знаком, отделяющим целую часть десятичной дроби от дробной, должна быть запятая, а не точка

Указанные замечания не оказывают существенного влияния на высокую оценку содержания и качества представленной к оппонированию работы.

Заключение

Диссертационная работа Калашниковой Галины Олеговны на тему «Получение новых сорбентов цезия, серебра и иода путем обратимой трансформации линтиситоподобных титаносиликатов (синтез, свойства и перспективы использования)» является завершённой научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные технические, технологические решения и разработки, имеющие существенное значение для развития страны, а именно на основании выполненных автором исследований представлено решение актуальной задачи очистки промышленных жидких отходов от радионуклидов и тяжелых цветных металлов с их последующей консервацией. Основные научные результаты диссертации представлены в 15 работах, в том числе в 3 статьях в научных журналах из

перечня ВАК Минобрнауки РФ; техническая новизна работы защищена двумя патентами на изобретения.

Диссертационная работа в целом соответствует критериям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842), предъявленным к работам, представленным на соискание ученой степени кандидата технических наук, а автор диссертации Калашникова Галина Олеговна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 - *Технология неорганических веществ*.

Официальный оппонент:
доктор технических наук,
специальность
05.17.11 – Технология силикатных и
тугоплавких неметаллических материалов,
профессор,
профессор кафедры Химической технологии
керамики и огнеупоров
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»,
125047 Москва, Миусская пл., д.9.
Т. +7-499-978-49-61
e-mail: nmakarov@muctr.ru

Макаров Николай Александрович

Подпись официального оппонента Макарова Н.А. заверяю

Ученый секретарь РХТУ им. Д.И. Менделеева



 Т.В. Гусева

24.11.2016 г.