

ОТЗЫВ

на диссертацию Масловой Марины Валентиновны, выполненную на тему «Физико-химическое обоснование и разработка технологии титансодержащих сорбентов из сфенового концентрата» и представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности: 05.17.01 – Технология неорганических веществ

Актуальность темы

Фосфаты и гидратированные оксиды титана, которые представлены широким классом соединений различного состава и строения, являются эффективными сорбентами для извлечения радионуклидов и тяжелых металлов. Они имеют определенные преимущества по сравнению с традиционными материалами: обладают более высокой обменной емкостью, устойчивостью к радиационному воздействию, хорошо совмещаются с матрицами для захоронения. Несмотря на разнообразие способов получения соединений титана, все они имеют существенные недостатки. В этой связи необходимы поиск и разработка новых эффективных методов синтеза титансодержащих сорбентов с высокими ионообменными свойствами.

Перспективным сырьем для получения титансодержащих сорбентов является сфеновый концентрат – дополнительный продукт, который может быть выделен при обогащении апатит-нефелиновых руд на АО «Апатит». Организация производства сорбентов позволит не только повысить комплексность использования сырья, но и улучшить экологическую обстановку в Мурманской области – регионе с развитым горно-металлургическим комплексом и большими объемами накопленных жидких радиоактивных отходов (ЖРО).

На этом основании тему представленной на отзыв диссертации следует признать актуальной как в научном, так и прикладном отношении.

Обоснованность и достоверность защищаемых научных положений и выводов диссертации

Практически все основные научные положения и выводы диссертации М.В. Масловой имеют под собой фактическую основу в виде результатов лабораторных экспериментов различного масштаба и опытно-промышленных испытаний, выполненных автором самостоятельно или под его руководством. Семь глав диссертации составлены материалами разнообразных физико-химических исследований.

Научные положения, выводы и рекомендации работы основаны на результатах экспериментов с привлечением комплекса современных физических и физико-химических методов (ИКС, РФА, ЯМР, ДТА, ТГА, СЭМ и др.), подтверждаются корректными расчетами, наработкой опытных партий целевых продуктов, а также практической проверкой синтезированных материалов.

Результаты работы М.В. Масловой в достаточной мере апробированы: доведены до сведения широкой научной общественности и обсуждены на многих представительных форумах.

Эти обстоятельства позволяют рассматривать результаты диссертации как обоснованные и достоверные.

Новизна результатов диссертации

Выявленные М.В. Масловой закономерности позволили получить следующие наиболее существенные результаты, определяющие научную новизну диссертационной работы:

- на основе изучения фазообразования в системе $\text{TiO}_2\text{-(SiO}_2\text{)-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ разработаны физико-химические основы синтеза аморфных титансодержащих сорбционных материалов различного состава и свойств;
- показано, что совместное осаждение титана и кремния в сульфатной системе под воздействием фосфорной кислоты ведет к формированию твердой фазы, в которой кремнегель равномерно распределен в рентгеноаморфной титанофосфатной матрице, что приводит к увеличению удельной поверхности и общего объема пор у частиц формирующегося трехкомпонентного осадка, состав которого отвечает формуле $\text{Ti(OH)}_{1.2}\text{(H}_2\text{PO}_4)_{0.2}\text{(HPO}_4)_{1.3}\cdot 0.2\text{SiO}_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$;
- предложен механизм формирования титанофосфатных фаз в сульфатных растворах титана(IV) в присутствии фосфорной кислоты;
- научно обоснованы технологические параметры синтеза титанофосфатных материалов из сульфато-аммонийных растворов, полученных из титанового соединения $\text{(NH}_4)_2\text{TiO(SO}_4)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$;
- предложен новый вариант золь-гель синтеза сферогранулированного ионообменного материала на основе гидратированного диоксида титана из титановых солей – сульфата оксотитана $\text{TiOSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ и аммоний сульфата оксотитана $\text{(NH}_4)_2\text{TiO(SO}_4)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$. Показано влияние иона NH_4^{4+} на поверхностные и сорбционные свойства аморфного ионита на основе гидратированного диоксида титана;
- предложен и научно обоснован фосфорнокислотный способ разложения сфена с получением кремнийсодержащей титанофосфатной композиции. Установлен механизм процесса – выщелачивание ионов кальция в жидкую фазу с нарушением структурного порядка зерна минерала, что облегчает взаимодействие Ti(IV) и фосфатных групп с образованием метастабильной фазы состава $\text{Ti(H}_2\text{PO}_4)(\text{PO}_4)\cdot \text{H}_2\text{O}$ и ее перехода в стабильную фазу фосфата титана $\text{Ti(HPO}_4)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$.

Данное исследование М.В. Масловой является, на мой взгляд, первым многоплановым экспериментом, проведенным с целью разработки общих принципов и методологических подходов к направленному синтезу эффективных титансодержащих сорбционных материалов.

Полученные автором результаты открывают возможности для модифицирования синтезированных и создания новых видов

титаносодержащих сорбентов с улучшенными свойствами и широкой областью применения.

Практическое значение диссертации

Оно вполне очевидно и заключается в обоснованной возможности получения дополнительной ценной продукции из сфенового концентрата (отхода обогащения апатит-нефелиновых руд) по технологиям, разработанным автором в ходе диссертационных исследований.

Диссертантом разработана и опробована в опытно-промышленных условиях технология гранулированного кремнийсодержащего титанофосфатного сорбента из сфенового концентрата, выделенного из отходов обогащения апатито-нефелиновых руд. Получена и сертифицирована опытная партия сорбента.

Проведены испытания сорбента по очистке ЖРО на предприятиях ФГУП «Атомфлот», Ленинградская АЭС, технологических стоков, содержащих тяжелые и цветные металлы на объектах горнопромышленной компании Voliden AB (Швеция), показавшие высокую эффективность сорбентов. Соответствующие документальные подтверждения этому приведены в работе.

М.В. Масловой разработана технология сферогранулированного гидратированного диоксида титана с воспроизводимыми ионообменными свойствами из полупродуктов сернокислотной переработки сфенового концентрата. Сорбент может успешно использоваться для очистки воды от катионов жесткости и поливалентных металлов, для очистки стоков кожевенных производств от соединений хрома и для коллективного извлечения РЗЭ из растворов выщелачивания фосфогипса.

Предложена технология одностадийного фосфорнокислотного разложения сфена с получением кремнийсодержащего титанофосфатного продукта, обладающего ионообменными свойствами.

Оригинальные авторские методики и установленные закономерности могут быть использованы в работах ряда ведущих научно-исследовательских институтов и учреждений РАН, коллективы которых занимаются решениями подобных проблем и в состоянии развивать данное перспективное направление.

Замечания

По диссертационной работе М.В. Масловой имеются следующие замечания:

1. Испытания композиционных сорбентов на объектах ЖРО показали, что они могут успешно использоваться в процессах глубокой дезактивации растворов ЖРО от радиоактивных элементов, о чем имеются документальные подтверждения. Вместе с тем, в работе не приведены сравнительные данные сорбционных характеристик синтезированных сорбентов и известных, а также перспективных сорбентов, таких как модифицированные клиноптилолиты, фосфаты циркония и титана,

гексацианоферратные ионы и др. Не менее важно сопоставление радиационной стойкости исследуемых и известных материалов.

2. При обосновании актуальности работы диссертантом отмечена низкая степень очистки сточных вод горно-перерабатывающих и химических предприятий Мурманской области. В этой связи целесообразно было бы исследовать свойства сорбентов (кремнийсодержащего фосфата титана, гидратированного диоксида титана) по отношению к таким приоритетным загрязнителям, как молибден и марганец (АО «Апатит», АО «Ковдорский ГОК»). В то же время, лабораторные исследования свойств, например, кремнийсодержащего фосфата титана проведены лишь для индивидуальных растворов содержащих Ni^{2+} , Cu^{2+} и Co^{2+} в статических условиях.

3. Нельзя согласиться с утверждением автора о том, что «...природные минеральные адсорбенты ... также способны очищать сточные воды от вышеназванных примесей (*цветные тяжелые и токсичные металлы*), но они характеризуются невысокой сорбционной способностью...» (с. 260). В недавних работах отечественных и зарубежных исследователей показано, что сорбционные свойства природных карбонатов, гидроксидов, слоистых гидросиликатов могут быть существенно повышены путем различной обработки и модифицирования. В этой связи было бы также уместно привести сравнительные данные сорбционных характеристик полученных автором сорбентов и известных материалов.

4. Сравнение эксплуатационных свойств гидратированного диоксида титана и слабокислотного катионита Purolite C104 по ионам цветных металлов представляется не вполне корректным, так как основное применение катионита – это умягчение воды и снижения щелочности в многослойных фильтрах с целью уменьшения ионной нагрузки на последующий сильнокислотный катионит.

5. Автору следовало бы уделить большее внимание условиям регенерации сорбентов и их химической устойчивости в кислых средах.

Общая оценка диссертации

Диссертация оценивается положительно. Диссертация соответствует пунктам 1 и 4 Паспорта специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ (1. Химические и физико-химические основы технологических процессов: химический состав и свойства веществ, термодинамика и кинетика химических и межфазных превращений; 4. Способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты).

Диссертация М.В. Масловой является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена научная проблема, имеющая важное хозяйственное значение: обоснована и разработана технология титансодержащих сорбентов из

сфенового концентрата, дополнительного продукта обогащения апатит-нефелиновых руд.

Работа соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (в редакции постановления Правительства РФ от 24.09.2013 №842), предъявляемых ВАК при Минобрнауки России к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук.

Автореферат соответствует структуре и содержанию всей работы.

Основные ее положения раскрыты в 3 монографиях, 47 статьях, опубликованных в престижных отечественных и зарубежных периодических изданиях, с участием автора получено 10 патентов.

Автор диссертации, Маслова Марина Валентиновна, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент
Заведующий лабораторией
Экологии промышленного производства
ФГБУН Институт проблем промышленной
экологии Севера Кольского НЦ РАН,
доктор технических наук

Макаров Дмитрий Викторович

Подпись Д.В. Макарова удостоверяю

Ученый секретарь ИППЭС КНЦ РАН *
кандидат биологических наук

Вандыш Оксана Ивановна

« 17 » сентября 2015 г.

М.П.