

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

Рациональное природопользование и соблюдение экологических требований при эксплуатации предприятий гражданского и оборонного назначения входят в число важнейших правительственных программ. Решению этих вопросов и посвящена данная работа. В частности, в связи с образованием и накоплением значительных объёмов жидких неорганических отходов повышенной опасности на предприятиях химико-металлургического и горно-обогачительного комплекса, а также объектов, где перерабатываются радиоактивные отходы, проблема очистки стоков является актуальной проблемой. Потребление эффективных средств локализации таких отходов в последние годы значительно выросло, а производство их в России практически отсутствует.

Одним из широко распространённых способов очистки такого рода отходов является сорбционный метод. Фосфаты титана, как ионообменные материалы, способны эффективно очищать водные растворы от радионуклидов. Высокая обменная емкость, устойчивость к радиолизу и совместимость с матрицами для захоронения делают их перспективными материалами для решения проблем радиационной безопасности. Вместе с тем, комплексообразующие свойства функциональных групп обуславливают высокую сорбционную способность таких материалов по отношению к катионам цветных металлов. Новым направлением в синтезе таких материалов может являться создание поликомпонентных титансодержащих композиций, в частности, кремнийсодержащих фосфатов титана, обладающих улучшенными свойствами. Эффективным сорбентом дезактивации жидких радиоактивных и технологических стоков сложного состава является гидратированный оксид титана. Известная технология такого продукта с воспроизводимыми свойствами основана на золь-гель синтезе с использованием дорогих металлоорганических соединений, производство которых в России отсутствует. Разработка новых эффективных методов синтеза гидратированного оксида титана является актуальной задачей.

Не менее важная задача состоит в том, чтобы такие сорбционные материалы были доступны с точки зрения их стоимости. Использование техногенных отходов, образующихся при переработке поликомпонентного минерального сырья, может способствовать достижению этой цели, что расширит не только области использования новых сорбентов, но и значительно повысит объемы очищенных объектов.

Поэтому диссертационная работа М.В. Масловой, посвященная разработке новых эффективных методов синтеза титансодержащих сорбционных материалов из техногенных отходов и изучению их свойств, является современной и актуальной. Об актуальности работы свидетельствует и поддержка ее Программами РАН, грантами РФФИ, а также международными грантами и проектами.

Диссертация состоит из введения, 9 глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложений. Общий объем диссертации составляет 404 страницы машинописного текста, включая 157 рисунков, 107 таблиц и списка литературы из 386 наименований.

*В первой главе* представлен краткий научно-технический анализ современного состояния и перспективы комплексного использования апатит-нефелиновых руд (АНР). Отмечено, что ухудшение условий добычи и качества АНР, а также сокращение запасов богатых апатитовых руд снижают экономическую эффективность переработки АНР и требуют перехода к более углубленной ее переработке. При рассмотрении различных схем извлечения минерала сфена показана перспективность обогатительно-гидрометаллургического способа, позволяющего выделять концентрат с низким содержанием примесей, что значительно облегчает его дальнейшую переработку на титансодержащие продукты. Приведены данные, включающие перечень продукции, в т.ч и сорбента, которую можно получать из сфенового концентрата и продуктов его химической переработки.

*Во второй главе* приведен анализ известных методов разложения концентрата и обоснована возможность нового варианта разложения сфена без промежуточной стадии выделения твердого полупродукта в виде титанилсульфата моногидрата.

С целью повышения извлечения  $TiO_2$  в жидкую фазу рассмотрено влияние условий измельчения сфена с использованием измельчителей различного типа. Показано, что измельчение материала сопровождается нарушением структурного порядка зерна, что ведет к увеличению удельной поверхности и повышению химической активности поверхностного слоя.

Представлены результаты по изучению разложения сфенового концентрата разбавленной серной кислотой концентрации 400-600 г/л  $H_2SO_4$ . Использование разбавленной кислоты позволяет проводить процесс разложения в одну стадию, что облегчает выбор и эксплуатацию технологического оборудования, а предварительное измельчение сфена позволяет достичь степени разложения минерала до 96%. Титан(IV) концентрируется в жидкой фазе в виде мономерных сульфатных комплексов, обеспечивающих высокую стабильность системы и возможность его эффективного использования при синтезе титансодержащих сорбентов. Предложенная технология сфена осуществляется по малоотходному варианту с утилизацией технологических отходов в виде товарных продуктов. Рассмотрено несколько вариантов утилизации твердого отхода (кальциево-силикатный остаток) с получением пигментных продуктов, используемых в строительной и лакокрасочной промышленности. Показано, что в зависимости от варианта переработки остатка он может использоваться как наполнитель в составе сухих строительных смесей, а также красок и шпатлевок для внутренних работ. Выбор варианта переработки зависит от планируемой области применения конечного продукта.

*Третья глава* посвящена вопросам синтеза фосфатов титана из титансодержащего прекурсора, образующегося при реализации серноокислотной технологии сфена. Представлены литературные данные о составе и структуре титана(IV), существующих в серноокислотной среде, а также дан краткий обзор методов синтеза фосфатов титана ( $TiP$ ). Обосновано преимущество синтеза  $TiP$  аморфного строения.

Проведены обширные физико-химические исследования синтеза фосфатов титана. Изучены их состав и свойства. Достоверность полученных результатов подтверждена целым рядом современных физико-химических методов анализа (ИК спектроскопии с Фурье преобразователем, РФА, ЯМР спектроскопии, ДТА, ТГА, СЭМ и др.)

Рассмотрено влияние концентрации и расхода фосфорной кислоты на состав и свойства осаждаемых фаз фосфата титана. Показано, что снижение концентрации  $H_3PO_4$  ведет к уменьшению содержания ионообменных групп, что отражается на сорбционной способности конечных продуктов. При изучении фазообразования в системе  $TiO_2-H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O$  в широкой области изменения концентрации титана(IV) и серной кислоты обоснованы основные концентрационные параметры синтеза, позволяющие получать целевой продукт с заданным составом и свойствами. Предложен механизм формирования титанофосфатных фаз при введении в сернокислый раствор титана(IV) фосфорной кислоты. Установлено, что концентрация свободной серной кислоты в исходном прекурсор определяет состав и свойства титанофосфатного прекурсора. Математическая обработка полученных данных позволила автору наглядно представить результаты исследований в виде диаграмм «состав-свойство», позволяющих оценить зависимость между составом исходных растворов и сорбционными свойствами конечных продуктов.

Детально изучено влияние условия промывки и щелочной обработки титанофосфатного прекурсора на его состав и свойства. Приведены данные по гидролитической устойчивости сорбента. Проверена возможность десорбции материала, насыщенного катионами меди и рассмотрены варианты утилизации отработанных сорбентов с получением наполнителей различного назначения.

На основании проведенных глубоких физико-химических и технологических исследований разработана технология синтеза фосфатов титана. Показана возможность синтеза фосфата титана из титановой соли-продукта переработки сфенового концентрата. Изучено влияние иона аммония, присутствующего в исходном прекурсор и найдены оптимальные условия синтеза сорбента.

Представленные новые научные данные вносят значительный вклад в развитие знаний в области фосфатных соединений, обладающих ионообменными свойствами.

*В четвертой главе* на основании выполненных исследований по синтезу фосфата титана рассмотрен вопрос получения композиционного фосфата титана. Проведение таких исследований продиктовано необходимостью поиска связующего агента для улучшения грануляции и механической прочности гранул фосфата титана.

Изучено влияние расхода кремнийсодержащего агента на структуру и свойства композиционного материала. Показано, что введение кремния в сорбент на стадии синтеза улучшает поровые характеристики конечных продуктов, что отражается на кинетических процессах сорбции. Проверена возможность использования жидкого стекла и силикатного раствора от вскрытия нефелина (концентрата обогащения апатито-нефелиновых руд) в качестве связующего агента.

С целью оптимизации технологии получения композиционного кремнийсодержащего фосфата титана изучена пятикомпонентная система  $TiO_2-SiO_2-H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O$ , определены



состав и свойства осаждаемых фаз. Показано, что поверхностные свойства конечного продукта во многом определяются поровой системой кремнийсодержащей фазы, которая зависит от концентрации серной кислоты в исходном растворе.

*Пятая глава* посвящена физико-химическому исследованию сорбционных свойств материалов на основе фосфатов титана и их применению. Изучены кислотно-основные свойства сорбента и рассчитаны значения констант ионизации функциональных групп, что позволяет оценить рабочую область pH водной среды, в которой фосфат титана работает наиболее эффективно.

Для обоснования возможности практического применения сорбентов, на модельных растворах изучена сорбция катионов, входящих в состав жидких радиоактивных отходов (ЖРО). Показано, что синтезированный материал успешно сорбирует цезий и стронций из малосолевых растворов, процесс сорбции протекает по ионообменному механизму. Эксплуатационные характеристики сорбента исследовались на реальных отходах низкого уровня активности в динамических условиях. Экспериментально установлено, что сорбент наиболее эффективно удаляет из ЖРО катионы, приобретенные за счет коррозии конструкционных материалов. В отличие от основных радионуклидов s-металлов выделение радионуклидов коррозионного происхождения  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{60}\text{Co}$  происходит достаточно эффективно и при высоких значениях концентраций электролита, что может быть обусловлено формированием в фазе сорбента более прочных комплексных форм цветных металлов с функциональными группами. Перераспределение ионов между различными формами в сорбенте приводит к уменьшению доли ионной формы сорбируемых ионов по отношению к равновесному значению, способствуя увеличению динамической обменной емкости по сравнению с ионами s-металлов. Именно это обстоятельство делает неорганические фосфорнокислотные катиониты достаточно универсальными материалами для организации очистки ЖРО нерегулярного состава.

Изучено сорбционное поведение фосфата титана по отношению к ионам цветных металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ). Изотермы сорбции исследуемых ионов описываются изотермами Лэнгмюра. Определен коэффициент распределения при различных концентрациях ионов металла и температуре, позволяющий оценить селективность сорбента. Рассчитаны термодинамические характеристики процесса сорбции катионов цветных металлов на  $\text{TiPSi}$ .

Методами ИК и ЯМР-спектроскопии доказано, что для ионов переходных металлов процесс сорбции протекает по механизму комплексообразования, что обуславливает значительно более высокую селективность сорбента к данным ионам.

Для всех исследуемых ионов рассчитаны концентрационные константы обмена и кинетические характеристики процесса сорбции. Доказано, что процесс сорбции всех исследуемых катионов лимитируется внутренней диффузией. Обработка данных с помощью уравнений химической кинетики показала, что сорбция цветных металлов описывается моделью псевдо-второго порядка.

Приведены данные по использованию сорбента на основе фосфата титана на реальных промышленных объектах. Приведенные акты испытаний свидетельствуют об эффективности

использования сорбента как в системах очистки ЖРО, так и при очистке технологических стоков сложного состава.

В главе шесть приводятся результаты исследований по новому варианту получения сферогранулированного гидратированного диоксида титана (ГДТ) из продуктов переработки сфенового концентрата – титановых солей СТА и СТМ. Достоинством нового варианта золь-гель синтеза является получение стабильного золя титана(IV) без использования дорогих металлоорганических соединений, широко применяемых для этих целей.

Проведены глубокие физико-химические исследования процесса синтеза ГДТ. Обоснованы оптимальные концентрационные параметры синтеза, обеспечивающие высокие сорбционные свойства ГДТ. Показано, что с повышением коллоидной части в золе уменьшается общее количество ОН групп в конечном продукте в результате образования высокомолекулярных оксокомплексов, формирующих коллоидные частицы посредством Ti-O-Ti связей. Найдена зависимость между составом исходного прекурсора и природой гидроксильных групп. Показано, что сорбционная способность материала определяется концентрацией мостиковых ОН групп в ГДТ, которая в свою очередь зависит от содержания в золе коллоидного титана(IV).

Экспериментально установлено, что с увеличением концентрации титана(IV) и коллоидной части увеличивается удельная поверхность образцов ГДТ. Формирование поровой системы обусловлено образованием гидроксо и оксосвязей между соседними атомами Ti(IV). В результате образуются коллоидные агрегаты, состоящие из гидролизованных частиц с более или менее открытой структурой, зависящей от степени их сшивания.

Исследована возможность использования в обороте щелочных растворов ( аммиака или гидроксида натрия) после гелирования титансодержащего золя. Установлено, что в результате снижения их концентрации наблюдается снижение сорбционной ёмкости ГДТ за счёт уменьшения в нём количества функциональных групп, что в свою очередь обусловлено уменьшением степени полимеризации и конденсации титансодержащих комплексов. При этом отмечено и снижение устойчивости сфер-гранул к разрушению под воздействием гидравлических усилий.

Показано, что концентрация аммиака в растворе не должна уменьшаться ниже 12-13 %, а гидроксида натрия – ниже 5 %. Соблюдение этих условий обеспечивает получение продукта с достаточно высокими воспроизводимыми сорбционными и техническими характеристиками.

Глава семь посвящена физико-химическому изучению сорбционных свойств синтезированного ГДТ и его применению для очистки растворов различного состава. Найдены численные значения константы диссоциации функциональных групп и емкости для каждой ступени. Доказано, что мостиковые гидроксильные группы участвуют в катионообменных процессах, а терминальные - в анионообменных.

Показано, что сорбционная способность ионита обусловлена, как структурой (плотностью поперечного сшивания гелей и следовательно их пористостью), так и количеством кислотных активных центров. Увеличение коллоидной части золя ведет с одной стороны к повышению жесткости каркаса, что создает стерические трудности при обмене катионов и уменьшает коэффициент диффузии, а с другой стороны, способствует

увеличению количества мостиковых обменных центров, что ведет к повышению сорбционной способности материалов. Проведенные обширные исследования позволяют в зависимости от конкретно поставленной задачи по ионообменной очистке скорректировать условия синтеза ГДТ.

Проверена возможность использования ГДТ для очистки растворов, имитирующих ЖРО, и показано, что присутствие конкурирующих ионов заметно снижает сорбционную способность материала. Рассчитаны коэффициенты диффузии и концентрационные константы обмена для пары Na-Cs и Ca-Sr.

Изучена сорбционная способность ГДТ по отношению к катионам щелочных, щелочно-земельных, цветных и тяжелых металлов. По значениям максимальной обменной емкости для выбранных катионов металлов получена следующая зависимость:  $Sr^{2+} > Pb^{2+} > Cs^+ > Co^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Sn^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ . Рассчитана статическая обменная емкость для исследуемых катионов и количественные характеристики процесса сорбции. Изотермы сорбции катионов кадмия и свинца лучше описываются моделью Фрейндлиха, сорбции катионов цинка и никеля – моделями Лэнгмюра. Изучены кинетические особенности процесса сорбции катионов свинца и меди и показано, что кинетика сорбции выбранных катионов лимитируется внутренней диффузией.

Наработанные опытные партии ГДТ прошли испытания по очистке воды от катионов поливалентных металлов, удалению токсичных соединений хрома из технологических стоков кожевенного производства и извлечению лантаноидов из растворов выщелачивания фосфогипса. Результаты испытаний представлены в виде актов и свидетельствуют о том, что эффективность использования сорбента выше по сравнению с традиционно применяемыми для этих целей сорбционными материалами.

В главе восемь впервые предложен и исследован фосфорнокислотный способ разложения сфенового концентрата с получением композиционного фосфата титана. Изучены условия разложения сфенового концентрата и найдены оптимальные параметры процесса, позволяющие получить титанофосфатную композицию с ионообменными свойствами. С применением современных методов анализа установлен механизм образования фосфата титана. При изучении сорбционной способности материала отмечено, что снижение концентрации кислоты при разложении сфена способствует образованию более пористых структур с высокой поверхностной активностью.

Показана возможность выделения из фосфорнокислотных стоков гидрофосфата кальция состава  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ , который может быть использован в качестве минерального удобрения.

Предложена принципиальная технологическая схема, обеспечивающая осуществление процесса по малоотходному варианту с практически полным использованием компонентов сфена в составе конечных продуктов.

В главе девять приведены результаты опытно-промышленных испытаний по получению композиционного сорбента на основе фосфата титана из сфенового концентрата и его применения по очистке ЖРО на ФГУП "Атомфлот".



Приведено описание технологического процесса, представлена аппаратурная и технологическая схема проведения испытаний. Рассчитан материальный баланс на 1 т сфенового концентрата и дана ориентировочная технико-экономическая оценка эффективности производства сорбента.

Представлены данные опытно-промышленных испытаний применения сорбента. Следует отметить, что использование данного сорбента позволило сократить технологическую схему очистки, применяемой на предприятии, поскольку извлечение цезия-137 и стронция-90 осуществлялась в одностадийном режиме. Важно отметить, что испытания показали высокую эффективность работы кремнийсодержащего титанофосфатного сорбента, что позволяет говорить о перспективности его использования для дезактивации ЖРО в ФГУП «Атомфлот».

В заключении диссертант приводит список основных публикаций по теме диссертации, состоящей из 48 статей, опубликованных в журналах, рекомендованных ВАК, 10 патентов и 3 монографий. Столь обширный перечень публикаций, в том числе и зарубежных журналах с высоким импакт-фактором свидетельствуют о надежности и достоверности результатов диссертационной работы Масловой М.В. и высокой научной квалификации диссертанта.

Основные выводы по работе, изложенные в 8 пунктах диссертации и автореферата, вполне обоснованы. В приложении диссертации содержатся 17 актов с положительными оценками результатов испытаний. Такое большое количество испытаний на различных объектах, как в России, так и за ее пределами, свидетельствует о значительной практической значимости результатов работы.

Достоинством диссертации Масловой М.В. являются:

1. Широта и глубина охвата материала, что обусловлено большим объемом выполненной теоретической и экспериментальной работы. На основе единого подхода к изучению закономерностей образования твердых фаз и их характеристик обоснованы и разработаны общие принципы и методологические подходы к направленному синтезу эффективных титансодержащих сорбционных материалов. Материал является важным и представляет интерес для химиков-неоргаников и технологов, специализирующихся в области технологии неорганических веществ.
2. Большой набор современных физико-химических методов и методик свидетельствует о высоком научно-техническом уровне работы, высокой эрудиции и квалификации диссертанта и достоверности полученных результатов, опубликованных в виде статей и апробированных в виде научных докладов на более 40 российских и международных конференциях и симпозиумах.
3. В качестве научной новизны работы следует отметить создание теоретических основ направленного синтеза титансодержащих сорбционных материалов заданного состава и свойств. Разработанные физико-химические основы синтеза сорбентов позволили найти эффективные методы синтеза указанных материалов с высокими и воспроизводимыми сорбционными свойствами.

4. Выявленная взаимосвязь между условиями синтеза, химическим составом, и свойствами сорбентов представлена в виде диаграмм «состав-свойство», что представляет несомненный интерес для химиков-технологов, работающих в этой области.

5. Практическое значение работы прежде всего состоит в разработке технологии титаносодержащих сорбционных материалов. На сегодняшний день неорганические сорбенты практически не производятся, хотя потребность в них достаточно высока. Испытания сорбентов на реальных технологических стоках подтвердили перспективность их применения как для очистки растворов, так и для концентрирования ценных металлов. Разработанные технологические схемы синтеза сорбентов имеют важное научное и практическое значение. А использование в качестве источника сырья техногенных отходов значительно снижает стоимость целевых продуктов и повышает их конкурентноспособность на рынке сорбционных материалов. Новизна технических решений подтверждена 10 патентами РФ на изобретения.

6. Отличительной особенностью работы является целостность подхода к проблеме создания сорбентов: от исходного сырья до глубокого изучения их свойств и апробирования на реальных объектах.

Таким образом, диссертационная работа Масловой М.В. является законченной научно-исследовательской работой, внесшей важный и значимый вклад в развитие представлений о физико-химических и технологических процессах, лежащих в основе направленного синтеза титаносодержащих сорбционных материалов. На основании выполненных автором исследований решена научная и практическая проблема создания научно-технологических основ переработки минерального сырья с получением функциональных материалов, а также понимания сорбционных процессов с использованием неорганических сорбентов и условий их практического применения.

Вместе с тем, по работе имеются несколько вопросов и замечаний:

1. При переводе фосфата титана в солевую форму его обрабатывают щелочными агентами. В работе не указано, наблюдается ли растворение (разрушение) сорбента при щелочной обработке. Не представлены данные о механической прочности гранулированного материала.
2. В главе 8 предложен новый вариант разложения сфена фосфорной кислотой и приведена технологическая схема с утилизацией стоков. Было бы целесообразно привести данные о количестве получаемого целевого и побочного продуктов при переработке 1 т сфена.
3. Говоря о высокой сорбционной способности фосфатов титана к катионам цветных металлов, автор не приводит данных по десорбции. Возможно ли разделить эти катионы в процессе десорбции или они будут десорбироваться коллективно. То же можно сказать и о десорбции РЗЭ.
4. Выбор измельчительного оборудования для измельчения сфена кажется случайным. Не рассмотрен такой важный аспект как влияние материала мелющих тел на загрязнение ими целевого продукта.

Отмеченные недостатки не снижают качества исследований и не влияют на основные теоретические и практические результаты диссертационной работы.




### Заключение

Работа базируется на обширном экспериментальном материале, написана грамотно и аккуратно оформлена. По каждой главе и работе в целом сформулированы четкие выводы. Основные результаты исследований отражены в печатных работах автора. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Диссертация является научно-квалификационной работой, выполненной на высоком уровне. Выполненное исследование является законченным научным трудом, материалы диссертации соответствуют специальности 05.17.01 – «Технология неорганических веществ».


По актуальности решаемой проблемы, научной новизне и практической значимости полученных результатов, по своему методологическому уровню диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (в редакции постановления Правительства РФ от 24.09.2013 №842), предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а М.В. Маслова достойна присуждения искомой ученой степени по специальности 05.17.01 – «Технология неорганических веществ».

### Официальный оппонент

 Е.Г. Степанов  
14.09.15г.

Заведующий кафедрой химии, охраны  
труда и окружающей среды  
Рыбинского государственного авиационного  
технического университета им. П.А. Соловьева,  
доктор технических наук  
e-mail: [e.g.stepanov@mail.ru](mailto:e.g.stepanov@mail.ru)  
Телефон: +7 4855 281807

Подпись Степанова Е.Г удостоверяю  
Проректор по УВР РГАТУ, профессор

 А.А. Шатульский

