

Ministry of Education and Science of the Russian Federation  
Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education  
"National Research Tomsk Polytechnic University" (TPU)  
30, Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia  
Tel. (3822) 60 63 33, (3822) 70 17 79,  
Fax (3822) 56 38 65, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru  
OKPO (National Classification of Enterprises and Organizations):  
02069303,  
Company Number: 1027000890168,  
VAT / KPP (Code of Reason for Registration)  
7018007264/701701001, BIC 046902001

Министерство образования и науки Российской Федерации  
федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет» (ТПУ)  
Ленина, пр., д. 30, г. Томск, 634050, Россия  
тел.: (3822) 60 63 33, (3822) 70 17 79,  
факс: (3822) 56 38 65, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru  
ОКПО 02069303, ОГРН 1027000890168,  
ИНН/КПП 7018007264/701701001, БИК 046902001

28.09.2015 № 03/4952

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по НИИ ТПУ,  
д-р. техн. наук, профессор



А.Н. Дьяченко

«25» сентября 2015 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию и автореферат 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

Исследование физико-химических основ процесса сорбции с применением титансодержащих сорбентов из природных веществ (например, сфенового концентрата) и разработка промышленной технологии их синтеза является одной из основных задач в процессах переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО), очистки и разделения цветных и тяжелых металлов многокомпонентных материалов. Для решения этой задачи в промышленных масштабах применяют разнообразные методы, в том числе, основанные на процессах сорбции с использованием как синтетических, так и природных сорбентов. Разработка принципиально новых сорбентов, способных извлекать ценные компоненты из сред сложного состава открывает новые возможности применения ионообменных методов.

В условиях быстрого роста стоимости переработки возникает необходимость использования современных сорбентов как для выделения, так и разделения ценных компонентов в процессах очистки ЖРО и разделения тяжелых и цветных металлов. Изучение возможности и нахождение оптимальных условий использования новых сорбентов для решения проблемы выделения и разделения веществ является ключевым вопросом при создании конкурентоспособных технологий переработки техногенных материалов сложного состава. По этим причинам диссертационная работа Масловой Марины Валентиновны, обосновывающая необходимость применения для разделения веществ принципиально нового сорбента – на основе фосфата титана и кремнийсодержащей композиции на его основе, является **актуальной** для обеспечения возможности создания современной технологии переработки техногенных материалов.

**Цель работы** – обоснование и разработка технологии синтеза титансодержащих сорбционных материалов из сфенового концентрата – техногенного отхода обогащения апатит-нефелиновых руд.

**Научная новизна диссертационной работы** состоит в том, что Маслова Марина Валентиновна нашла оптимальные условия высокотемпературного разложения сфенового концентрата серной кислотой с концентрацией 500-600 г/л.

В процессе исследования изучены процессы 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.

При изучении процесса совместного осаждения титана и кремния показано, что под воздействием ортофосфорной кислоты образуется твердая фаза, в которой кремнегель равномерно распределен в аморфной титанофосфатной матрице, за счет чего увеличивается удельная поверхность и общий объем пор частиц образующегося осадка  $\text{Ti(OH)}_{1.2}\text{(H}_2\text{PO}_4\text{)}_{0.2}\text{(HPO}_4\text{)}_{1.3}\cdot 0.2\text{SiO}_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ . При разработке механизма формирования титанофосфатных фаз в сульфатных растворах  $\text{Ti}^{4+}$  в присутствии ортофосфорной кислоты установлено, что мономерные комплексы  $\text{Ti}^{4+}$  при взаимодействия с фосфат-ионами образуют твердую фазу состава  $\text{Ti(HPO}_4\text{)}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ . Исследован процесс золь-гель синтеза

сферогранулированного ионообменного материала на основе гидратированного диоксида титана (ГДТ) из титановых солей – сульфата оксотитана  $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (СТМ) и аммоний сульфата оксотитана (СТА). Разработаны технологические приемы, при проведении которых не происходит глубокой сшивки частиц зольей, что обеспечивает в них наличие оловых групп, приводящее к образованию целевых продуктов с равномерным распределением пор и заданным количеством активных кислотных центров. Изучено влияние  $\text{NH}_4^+$ – иона, присутствующего в СТА, на поверхностные и сорбционные свойства ГДТ. Разработан фосфорнокислотный способ разложения сфенового концентрата с получением кремнийсодержащей титанофосфатной композиции. Установлено, что в выбранных условиях механизм процесса основан на выщелачивании ионов кальция в жидкую фазу с разрушением структурного порядка зерна минерала и повышением активности  $\text{Ti}^{4+}$ , приводящее к взаимодействию с фосфатными лигандами с образованием метастабильной фазы состава  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , постепенно преобразующейся в стабильную фазу фосфата титана  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Определены оптимальные параметры процесса разложения сфена, позволяющие получать композиционный сорбент, обладающий ионообменными свойствами.

**Практическая значимость диссертации** состоит в разработке физико-химических основ технологии получения сорбционных материалов из сернокислых титансодержащих растворов. Проведены опытно-промышленные испытания технологии синтеза гранулированного кремнийсодержащего титанофосфатного сорбента из сфенового концентрата, выделенного из техногенных отходов обогащения апатит-нефелиновых руд. Определены наиболее приемлемые условия проведения сорбции ГХЦ на электропроводных графеновых сорбентах. Опробована технология сферогранулированного ГДТ с высокими и воспроизводимыми ионообменными свойствами из титановых солей – полупродуктов сернокислотной переработки сфенового концентрата. Предложена технология одностадийного фосфорнокислотного разложения сфена с получением кремнийсодержащего титанофосфатного продукта, обладающего ионообменными свойствами.

Ведущая организация **рекомендует** использование полученных в диссертации Масловой Марины Валентиновны результатов в дальнейших научных и опытно-конструкторских работах, связанных с созданием способа и технологии получения многоцелевого сорбента из сфенового концентрата. Результаты работы следует рекомендовать организациям, занимающимся созданием технологий переработки комплексного техногенного сырья (ГИРЕДМЕТ, ВНИИХТ, ВНИИНМ и др.).

**Защищаемые Масловой Мариной Валентиновной положения** полностью отражают научную новизну и практическую значимость и подтверждаются представленными результатами исследований.

**Достоверность результатов исследований, положений и выводов** очевидна. При выполнении исследований Маслова Марина Валентиновна использовала современные приборы для проведения экспериментальных исследований, подготовки полученных проб и выполнения измерений на аналитическом оборудовании. Необходимые исследования полученных образцов проведены в аккредитованных лабораториях с применением современной техники. Статистическая обработка значительного объема корректно полученных экспериментальных данных несомненна. Выявленные в работе данные о сорбционной способности синтезированных сорбентов из природного сфенового концентрата, условия их получения и проведения процесса сорбционной переработки техногенных материалов явно показывают преимущества этих процессов перед хорошо известными и применяемыми в промышленности способами. Экспериментальные значения сорбционной емкости предлагаемого сорбента на основе сфенового концентрата выше, чем у традиционно используемых органических высокомолекулярных сорбентов. Результаты исследований, основные положения и выводы диссертации не противоречат существующим научным положениям.

**Основное содержание диссертации полностью освещено** в соответствующих публикациях, в т.ч. в 3 монографиях, 48 научных статьях, 10 патентах РФ. Это подтверждает серьезный объем и значимость проделанной работы.

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. Диссертационная работа изложена логично и последовательно, выводы доказательны.

**Во введении** обоснован выбор темы исследования, показана актуальность, сформулирована цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, а также научные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** описано современное состояние и перспективы комплексного использования апатит-нефелиновых руд. Приведен Минералогический состав апатит-нефелиновых руд Хибинских месторождений. Описаны схема производства концентратов на АО «Апатит», схема флотационного получения сфенового концентрата, схема получения сфенового концентрата. Приведен химический и минералогический состав получаемого сфенового концентрата. Представлены основные виды продукции из сфенового концентрата. Показана перспективность обогатительно-гидрометаллургического способа, позволяющего получать концентрат с низким содержанием примесей, что значительно облегчает его дальнейшую переработку на титансодержащие продукты.

**Во второй главе** описаны научно-технологические основы сернокислотной технологии переработки сфенового концентрата с получением титансодержащего прекурсора. Исследовано влияние способов измельчения сфена на поверхностные свойства его частиц. Изучены условия сернокислотного разложения сфенового концентрата. Описаны способы утилизации кальций-силикатного остатка (отхода) сернокислотной технологии сфенового концентрата. Выполнены исследования получения функциональных материалов из титансодержащего прекурсора. Разработана блок-схема переработки сфенового концентрата с получением синтетических и минеральных продуктов. Показано основное преимущество предлагаемого способа переработки сфенового концентрата для получения синтетической продукции состоящее в том, что оно основано на использовании в процессе синтеза одного и того же промежуточного продукта – титансодержащего прекурсора.

**Третья глава** посвящена разработке научных и технологических аспектов сернокислотной технологии сфенового концентрата с получением титанофосфатных сорбционных материалов. Установлено, что фосфат титана можно многократно использовать в режиме сорбция-десорбция. Регенерация сорбента разбавленными минеральными кислотами протекает с внутренней перестройкой структурной матрицы сорбента и повышением содержания в нем активных функциональных групп. Обоснована возможность синтеза фосфата титана из СТА без существенных изменений его сорбционных свойств по сравнению с продуктами, осажденными из сернокислого титансодержащего раствора.

**В четвертой главе** изучены научные и технологические аспекты получения композиционного кремнийсодержащего фосфата титана при сернокислотной переработке сфенового концентрата. Исследовано влияние расхода кремнийсодержащего реагента на состав и свойства композиционного фосфата титана. Определено влияние природы кремнийсодержащего агента на состав и свойства композиционного фосфата титана. Описаны процессы фазообразования в системе  $TiO_2-SiO_2-H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O$ .

**В пятой главе** проведены физико-химические исследования сорбционных свойств продуктов на основе фосфата титана и технические решения в области их использования. Исследована возможность использования фосфата титана и кремнийсодержащей композиции на его основе для очистки ЖРО. Описаны условия использования фосфата титана и кремнийсодержащей композиции на его основе для очистки техногенного сырья от катионов тяжелых и цветных металлов. Обсуждены возможности извлечения РЗЭ из технологических растворов с использованием предлагаемого в работе сорбента. Проверена возможность использования  $TiPSi$  для сорбции РЗЭ технологических растворов выщелачивания фосфогипса. Показано, что сорбент, переведенный в аммонийную форму, эффективно концентрирует РЗЭ из растворов сложного состава.

**Шестая глава** посвящена исследованиям получения сорбентов на основе гидратированного диоксида титана из растворов сульфата  $Ti^{4+}$ . Описан состав и строение гидратированного диоксида титана. Исследованы условия получения гидратированного диоксида титана из растворов

сульфата  $Ti^{4+}$ . Изучены условия синтеза сферогранулированного гидратированного диоксида титана. Исследована возможность использования в обороте щелочных растворов в виде аммиачного раствора или в виде раствора натриевой щелочи после гелирования титансодержащего золя. Установлено, что в результате снижения их концентрации наблюдается снижение сорбционной емкости ГДТ за счет уменьшения в нем количества функциональных групп, являющееся причиной уменьшения степени полимеризации и конденсации титансодержащих комплексов.

**В главе 7 изучены** ионообменные свойства сорбента на основе гидратированного диоксида титана и его применение для очистки технологических стоков. Изучены физико-химические свойства ионообменных смол на основе гидратированного диоксида титана. Исследованы ионообменные свойства гидратированного гидроксида титана по отношению к катионам цезия и стронция. Полученные результаты подтверждают преимущественную сорбцию стронция в присутствии кальция. Определены ионообменные свойства гидратированного гидроксида титана по отношению к катионам цветных и тяжелых металлов. Описаны возможности применения гидратированного диоксида титана для очистки промышленных сточных вод.

**Восьмая глава посвящена** исследованиям получения титанофосфатных сорбционных материалов при фосфорнокислотном разложении сфенового концентрата. Изучены условия разложения сфена ортофосфорной кислотой. Исследован состав фаз, выделенных при фосфорнокислотном разложении сфенового концентрата. Описаны ионообменные свойства титанофосфатных композиций, полученных при разложении сфена ортофосфорной кислотой. Представлены исследования по выделению кальция из фосфорнокислых растворов. Показана возможность выделения из фосфорнокислотных стоков фосфата кальция состава  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ , который может быть использован в качестве минерального удобрения.

**В 9-ой главе выполнены** опытно-промышленные испытания сернокислотной технологии сфенового концентрата с получением композиционного сорбента на основе фосфата титана и его применение на реальных объектах. Описана последовательность операций подготовки и

проведения опытно-промышленных испытаний. Представлены основные данные для технологического регламента. Разработана технологическая схема получения композиционного сорбента. Приведены данные для ориентировочного расчета экономической эффективности производства ТФС-сорбента. Проведены опытно-промышленные испытания опытной партии сорбента.

**В основных выводах** приведены аргументированные выводы по всем результатам исследований. **Список литературы** находится в полном соответствии с темой диссертации и сделанным вкладом автора.

**Содержание представленной Масловой Мариной Валентиновной диссертационной работы соответствует специальности 05.17.01 – Технология неорганических элементов.**

Автореферат диссертации **Масловой Марины Валентиновны** полностью отражает содержание диссертации и дает четкое представление о личном вкладе автора, научной новизне и значимости полученных результатов.

По содержанию и оформлению диссертации имеются следующие замечания и вопросы:

1. В работе проведены исследования по методам получения сорбента на основе природного сфенового концентрата и исследованию его сорбционной емкости по отношению к стронцию и цезию. В последнее время проведены исследования возможности применения для этих же целей сорбентов на основе  $K_4FeCN_6$ . Почему не проведено сравнение предлагаемых в работе сорбентов с вышеназванными сорбентами?

2. В тексте диссертации встречаются сложноподчиненные предложения, что иногда затрудняет чтение.

3. На рисунке 9.5 приведена схема переработки ЖРО на ФГУП «Атомфлот». Какие преимущества использования этой схемы перед традиционными схемами улавливания и концентрирования Cs и Sr?

#### **Общее заключение по работе соискателя**

Диссертация Масловой Марины Валентиновны «Физико-химическое обоснование и разработка технологии титансодержащих сорбентов из сфенового концентрата» является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена задача разработки универсального сорбента на

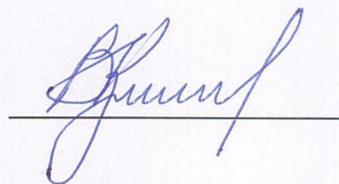


основе природного сфенового концентрата, имеющая существенное значение для развития технологии неорганических веществ. Выводы диссертации достаточно обоснованы и сомнений не вызывают. Отмеченные недостатки не влияют на ее научную значимость. Работа обладает внутренним единством и отвечает критериям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (пункт 9, абзац 2), предъявляемым к кандидатским диссертациям. Ее автор, Маслова Марина Валентиновна, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Отзыв на диссертацию и автореферат рассмотрен и одобрен на заседании кафедры «Химическая технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов» Физико-технического института ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» от «24» сентября 2015 г. На заседании присутствовало 21 человек, протокол № 22.

Отзыв составлен профессором, доктором технических наук Карелиным Владимиром Александровичем, телефон 8(3822)701603, [vakarelin@tpu.ru](mailto:vakarelin@tpu.ru).

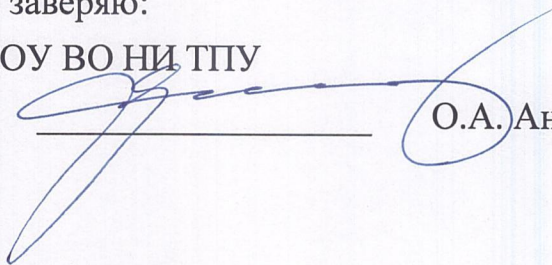
Профессор,  
д-р техн. наук



Карелин  
Владимир Александрович

Подпись Карелина В.А. заверяю:

Ученый секретарь ФГАОУ ВО НИ ТПУ



О.А. Ананьева