

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Масловой Марины Валентиновны  
«Физико-химическое обоснование и разработка технологии титансодержащих  
сорбентов из сфенового концентрата»

на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности  
05.17.01 – технология неорганических веществ

Общими достоинствами неорганических ионитов являются их высокая селективность к отдельным ионам или группам ионам, причем, зачастую, как раз к тем ионам, к которым, ионообменные смолы селективность не проявляют, термическая и радиационная стойкость, хорошая совместимость с матрицами, используемыми для иммобилизации радиоактивных отходов, недостатками – обычно низкие механическая прочность и химическая стойкость, сравнительно невысокая ионообменная емкость, трудность получения в виде механически прочных гранул, зачастую плохая воспроизводимость свойств и состава. Указанные недостатки затрудняют их применение на практике. Среди неорганических ионитов особое место занимают малорастворимые кислые соли и гидратированные оксиды многозарядных металлов. Из ионообменников этого типа наиболее изучены соответствующие соединения циркония. Значительно меньше внимания уделено т. н. фосфату и гидратированному оксиду титана. Между тем, в процессе добычи и обогащения апатит-нефелиновых руд на одном из крупнейших предприятий Мурманской области АО «Апатит» образуются отходы, содержащие среди других ценных компонентов титансодержащий минерал сфен. К настоящему времени разработана технология получения из этих отходов сфенового концентрата. Однако сравнительно низкое содержание титана в получаемом концентрате делает малорентабельной организацию производства из него пигментного диоксида титана. Альтернативой может явиться организация производства из сфенового концентрата неорганических ионитов на основе малорастворимых соединений титана. Подобные материалы должны быть востребованы в Мурманской области, да и других регионах России, и не только в России, в связи с накоплением жидких радиоактивных отходов, а также зачастую неудовлетворительной степенью очистки сточных вод многих горно-металлургических и химических предприятий.

В связи с этим тема диссертационной работы Масловой М. В., посвященной разработке технологических процессов получения неорганических ионитов на основе фосфата и гидратированного оксида титана из сфенового концентрата, их

физико-химическому обоснованию и оценке возможности применения полученных ионитов для обезвреживания жидких радиоактивных отходов низкой активности и стоков некоторых горно-металлургических и химических заводов является весьма **актуальной**.

Об **актуальности** работы свидетельствует также ее включение в несколько программ РАН, в международный проект и поддержка ее грантом Швеции.

Диссертационная работа изложена на 404 страницах машинописного текста, состоит из введения, основного текста, разбитого на 9 глав, который включает 157 рисунков и 107 таблиц, общие выводы по работе, список использованных источников, насчитывающий 386 наименований, и 18 приложений, которые содержат документацию о результатах синтеза укрупненной партии композиционного титанофосфатного ионита и о результатах испытаний ионитов на основе фосфата и гидратированного оксида титана для очистки растворов различного происхождения и состава. Каждый раздел завершается краткими выводами.

Во **введении** автором обоснованы цель и задачи работы, ее актуальность, сформулированы новизна и практическая значимость полученных результатов, а также выносимые на защиту основные положения, приведены сведения об апробации работы и основных публикациях.

В **первой главе** приведены сведения о действующей технологии переработки апатит-нефелиновых руд, рассмотрены предложенные способы их комплексной переработки, предусматривающие выделение кроме апатитового и нефелинового концентратов также концентраты других ценных компонентов, среди которых особое внимание уделено сфену, приведен перечень титансодержащих продуктов, которые можно получать из сфенового концентрата.

Во **второй главе** рассмотрены методы переработки сфенового концентрата, основанные на его разложении растворами серной кислоты, и предложен усовершенствованный вариант, позволяющий достаточно полно переводить титан в жидкую фазу с получением устойчивых растворов, из которых могут быть выделены те или иные малорастворимые соединения титана. Не обойден и вопрос утилизации твердых остатков.

В **третьей главе** приведены результаты исследований, полученные при разработке методов синтеза фосфата титана. Рассмотрено влияние основных факторов, влияющих на состав и свойства образующегося фосфата титана: концентрации и расхода фосфорной кислоты, концентрации серной кислоты и титана в исходных растворах. Установлено, что в изученной концентрационной

области образуются осадки, состоящие из нескольких фаз, а их соотношение в осадках зависит от концентрационных параметров синтеза. Выявлены закономерности влияния условий синтеза на состав и свойства фосфата титана. Показано, что в присутствии железа(III), всегда содержащегося в реальных растворах, происходит формирование осадков, практически не содержащих железа. Зафиксировано, что в процессе промывки осадков водой происходит частичное гидролитическое разложение фосфатных групп и изменение пористой структуры осадков. Определенные структурные изменения происходят и при переводе фосфата титана из водородной в натриевую или аммонийную формы. Не обойден вниманием и вопрос химической устойчивости получаемого фосфата титана. Рассмотрены вопросы регенерации отработанного фосфата титана, а также утилизации насыщенного ионами цветных металлов сорбента без проведения его регенерации. Доказана возможность синтеза сорбента на основе фосфата титана из сульфата титаниламмония без существенных изменений его свойств по сравнению с продуктами, осажденными из сернокислого титаносодержащего раствора.

**Четвертая глава** посвящена разработке метода синтеза композиционного кремнийсодержащего фосфата титана. Были изучены влияние природы кремнийсодержащих агентов и их расхода на состав и свойства конечного продукта. Показано, что присутствие соединений кремния в растворе сульфата титана(IV) не оказывает влияния на механизм формирования титанофосфатной фазы. Кремний, присутствующий в составе композиций, образует самостоятельную фазу, равномерно распределенную в превышающей по массе фазе фосфата титана. При введении кремнезема происходит изменение пористой структуры осадков.

**В пятой главе** приведены данные, полученные при исследовании ионообменных свойств полученных ионитов на основе фосфата титана и оценке возможности их применения для очистки жидких радиоактивных отходов и сточных вод некоторых предприятий. Для оценки кислотных свойств сняты кривые потенциометрического титрования образцов полученных неорганических катионитов, исследованы равновесие, кинетика и динамика сорбции на них катионов щелочных, щелочноземельных и переходных металлов. Установлено, что применение как фосфата титана в «чистом виде», так и кремнийсодержащего фосфата титана позволяет проводить глубокую очистку жидких радиоактивных отходов различного происхождения от радионуклидов, а также сточных вод некоторых предприятий от тяжелых цветных металлов. Также показана принципиальная возможность извлечения с помощью кремнийсодержащего фосфата титана ионов редкоземельных элементов, хотя в этом случае достигнутые показатели выглядят не слишком убедительными.

**В шестой главе** изложены результаты, полученные при разработке метода синтеза гидратированного диоксида титана в виде гранул сферической формы, а **в седьмой** – результаты, полученные при исследовании ионообменных свойств полученного ионита, и результаты, полученные при его применении для очистки промышленных сточных вод различного состава и извлечения ионов редкоземельных элементов из растворов, полученных при переработке фосфогипса. Предложен новый вариант золь-гель метода получения гранулированного гидратированного диоксида титан путем диспергирования титансодержащего золя в раствор аммиака или едкого натра, найдены и обоснованы оптимальные условия синтеза, рассмотрено влияние состава растворов на емкостные характеристики пористую структуру получаемого ионита, произведена оценка его химической устойчивости. Исследованы кислотно-основные свойства полученного ионита, его избирательность к ионам щелочных, щелочноземельных и тяжелых цветных металлов, Доказано, что гидратированный диоксид титана может быть использован в процессах водоподготовки для очистки воды от катионов жесткости и поливалентных металлов, а также для очистки от хрома(III) и хрома(VI) стоков кожевенного производства. Кроме того, установлено, что по своим емкостным характеристикам по отношению к ионам редкоземельных элементов он не уступает стандартным сульфокатионитам.

Во всех этих разделах изложению результатов, полученных автором, предшествует краткий обзор материалов публикаций, непосредственно касающихся обсуждаемых вопросов.

**Восьмая глава** посвящена разработке нового метода синтеза катионита на основе фосфата титана, основанного на разложении сфенового концентрата фосфорной кислотой. Выбраны оптимальные условия процесса разложения сфена, позволяющие получать сорбент, обладающий удовлетворительными емкостными характеристиками.

**В девятой главе** представлены результаты, полученные в ходе проведения опытно-промышленных испытаний технологии синтеза композиционного кремнийсодержащего фосфата титана непосредственно из сфенового концентрата с получением опытной партии гранулированного сорбента и его опробования для очистки жидких радиоактивных отходов на ФГУП "Атомфлот. Были отработаны основные параметры и режимы процесса получения сорбента, разработана уточненная технологическая схема и дано ее описание. В ходе испытаний было переработано 2,5 т сфенового концентрата и получена представительная партия гранулированного композиционного титанофосфатного сорбента массой 650 кг. Нарботанная партия сорбента прошла испытания при очистке радиоактивных

отходов на ФГУП "Атомфлот», результаты которых показали высокую эффективность работы гранулированного кремнийсодержащего титанофосфатного сорбента при очистке растворов от радионуклидов  $Cs^{137}$  и  $Sr^{90}$ .

Представляется, что предмет **научной новизны** диссертационной работы можно кратко сформулировать как создание теоретических основ синтеза эффективных неорганических ионитов на основе фосфата и гидратированного диоксида титана с заданными свойствами, выявленная взаимосвязь между условиями синтеза и составом, морфологией и избирательными свойствами получаемых сорбентов, а также новые данные об избирательности ионитов этого типа к ионам щелочных, щелочноземельных, тяжелых цветных металлов и редкоземельных элементов.

**Новизна** предложенных автором технических решений подтверждена 10 патентами РФ на изобретения.

**Практическое значение** работы состоит, прежде всего, в разработке технологических процессов получения неорганических ионитов на основе соединений титана из сфенового концентрата, один из которых – процесс получения кремнийсодержащего фосфата титана был успешно опробован в опытно-промышленном масштабе с получением представительной партии сорбента, а также в результатах опробования синтезированных ионитов для переработки сбросных растворов различного состава и происхождения, в том числе, жидких радиоактивных отходов, доказавших их пригодность для глубокой очистки растворов от радионуклидов и примесей токсичных тяжелых цветных металлов.

Использование автором целого арсенала как классических, так современных инструментальных методов исследований (ИКС, РФА, ЯМР, ДТА, ТГА, СЭМ и др), а также соответствие данных, полученных при работе с лабораторными образцами сорбентов, с данными, полученными при опробовании опытно-промышленной партии сорбента на основе фосфата титана, позволяет считать полученные результаты вполне **достоверными**.

Сделанные по работе выводы вполне **обоснованы**.

Положения, выносимые на защиту, **соответствуют содержанию диссертации**.

Материалы диссертации **соответствуют специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ**.

Автореферат и публикации достаточно **полно отражают содержание диссертации**.

Вместе с тем, по работе имеются следующие **замечания**.

1. В работе недостаточно подробно изложены использованные методы анализа. В частности, не приведена методика определения соотношения реакционно- активных, реакционно-пассивных и коллоидных форм титана в сульфатных растворах, о которых идет речь на стр. 89 и 226, а также относительного содержания мостиковых и концевых гидроксильных групп в гидратированном диоксиде титана (стр. 236)

2. Не указан гранулометрический состав синтезированного гидратированного диоксида титана. Отсутствуют сведения о механической прочности образцов синтезированных гранулированных ионитов. Не приведены значения удельного объема или насыпной массы таких ионитов, кроме полученного в ходе проведения опытно-промышленных испытаний кремнийсодержащего фосфата титана. Между тем на практике определяющее значение имеет величина емкости ионитов, рассчитанная на единицу объема, а не на единицу массы.

3. Представляется, что автором уделено недостаточное внимание рассмотрению анионообменных свойств гидратированного диоксида титана. Между тем, успешное решение проблемы очистки сбросных растворов кожевенного производства от хрома(VI) с помощью этого ионита как раз обязано его способности к селективной сорбции хромат-иона.

4. Не всегда соблюдается единый подход при обработке полученных экспериментальных данных. Так, в одних разделах селективность синтезированных ионитов к тем ли иным катионам оценивалась по значениям концентрационных констант обмена, в других – по значениям констант уравнения Ленгмюра, что затрудняет сравнение избирательных свойств различных ионитов.

5. Приведенные в таблице 5.3 (стр. 168) значения коэффициентов распределения ионов цезия и стронция при сорбции на фосфате титана содержат до 5 значащих цифр. Возникает вопрос, с какой точностью были определены эти величины.

6. Не везде приведены значения pH растворов, при которых снимались изотермы сорбции катионов на синтезированных ионитах.

7. В тексте диссертации довольно часто встречаются отдельные неточные или неудачные формулировки, неправильно построенные фразы, опiski, например, «Изотерма адсорбции-десорбции образца фосфата титана» (стр. 71, подпись к рис. 3.4) или «Изотермы исследованных образцов» (стр. 95), «финилфосфоновая кислота» (стр. 78), «более мезопористая структура» (стр. 97), «триокарбаматы» (стр. 192.), что несколько снижают общее благоприятное впечатление о работе.

Высказанные замечания не носят принципиального характера и не ставят под сомнение достоверность и обоснованность выводов и основных положений, защищаемых в диссертации.

Считаю, что по своей актуальности, содержанию, глубине проработки, научной новизне и практической значимости полученных результатов диссертационная работа **Масловой М.В.** 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 ее автор **Маслова Марина Валентиновна** заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ.

Официальный оппонент:

д-р. техн. наук, профессор

А.А.Блохин

Блохин Александр Андреевич;

зав. кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе

Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета);

190013, СПб, Московский пр., 26;

E-mail: blokhin@list.ru;

тел.(812) 494-92-56.

