

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 002.105.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН) по диссертации Щукиной Екатерины Сергеевны на соискание ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Исследование и разработка технологии титановых дубителей из сфенового концентрата» в виде рукописи по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ, выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН).

Диссертация принята к защите «19» января 2014 г., протокол № 1.

Соискатель Щукина Екатерина Сергеевна, гражданка РФ, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН), младший научный сотрудник.

В 2004 г. соискатель окончила Кольский филиал Петрозаводского государственного университета.

Научный руководитель - доктор технических наук Герасимова Лидия Георгиевна заведующая сектором «Функциональные материалы из природного титансодержащего сырья и техногенных отходов» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. Ануфриева Светлана Ивановна РФ, кандидат химических наук, зав. технологическим отделом ФГУП «ВИМС»;
2. Блохин Александр Андреевич, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

Ведущая организация - Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

На диссертацию и автореферат дали отзывы:

Красиков С.А. д.т.н., зав. лабораторией электротермии восстановительных процессов Института металлургии УрО РАН; **Чуппина С.В.** д.х.н., зав. кафедрой стекла и общей технологии силикатов СПбГТИ(ТУ); **Воинцева И.И.** д.х.н., ведущий научный сотрудник ООО «Эвима-М»; **Нечаев А.В.** к.т.н., технический директор Инженерного химико-технологического центра «Русредмет»; **Кленовская Н.В.** к.т.н., зав. лабораторией технологии нового ассортимента кож ОАО «ЦНИИКП»; **Бодун Н.Я.** к.т.н., доцент кафедры металлургии Национального минерально-сырьевого университета «Горный»; **Лыгина Т.З.** д.т.н., профессор, зам директора ФГУП «ЦНИИ Геонедр»; **Макаров Д.В.** д.т.н., зав. лабораторией экологии промышленного производства ИППЭС КНЦ РАН.

Основные замечания, отмеченные в отзывах:

1. При кислотной обработке (очистке) сфенового концентрата от примесных минералов, в частности от нефелина использовался тонкоизмельченный материал, что повышает потери титана. Возможно, следует проводить очистку неизмельченного сфенового концентрата.
2. Рассуждение о механизме взаимодействия сфенового концентрата с серной кислотой основаны на характеристике кривых изменения содержания титана(IV) в растворе во времени. Целесообразно было бы привести расчет констант скорости реакции.
3. Учитывалось ли в приведенном в работе значении предельно допустимого содержания нефелина в сфеновом концентрате (2,5 мас.%) то количество нефелина, которое уже присутствует в исходном концентрате.
4. Автор полагает, что при совместной кристаллизации титанилсульфата аммония и алюмоаммонийных квасцов вначале образуются алюмоаммонийные квасцы в виде макродисперсных частиц, однако доказательства справедливости этого суждения не приводятся.
5. Процесс разложения (механизм) нефелинсодержащего сфенового концентрата (раздел 4.3) описывается со ссылкой на данные РФА и электронной микроскопии, хотя соответствующие рисунки не приводятся. Если это публикация автора, то нужно было сделать на неё ссылку.
6. Технологическая схема, представленная в автореферате и в диссертации, отличаются по числу операций и возврату в основной процесс оборотных растворов.
7. Из приведенного на стр. 15 механизма разложения сфенового концентрата неясно то, как влияет содержание оксида алюминия в концентрате на степень перехода титана(IV) в жидкую фазу.
8. Не совсем понятна причина резкого изменения вязкости от pH раствора при различном содержании в них TiO_2 .
9. Не понятно как при исходном содержании TiO_2 в сфеновом концентрате 26,7% (табл.1) и извлечении его в раствор на уровне 90% остаточное содержание в отходах составляет 5-10%.

В дискуссии приняли участие: Поляков Е.Г. д.т.н., Николаев А.И. д.т.н., Гришин Н.Н. д.х.н., Крашенинников О.Н. д.т.н., Маслобоев В.А. д.т.н., Кузнецов С.А. д.х.н.

Материалы диссертации отражены в 20 публикациях, в том числе в 8 статьях в журналах, рекомендованных ВАК и в 2 патентах РФ на изобретение.

Основные работы диссертанта:

1. Герасимова, Л.Г. Технология сфенового концентрата с получением титановых солей/Л.Г. Герасимова, Е.С. Щукина, М.В. Маслова // Химическая технология. – 2008. – № 6. – С. 241-244.

2. Герасимова, Л.Г. Роль механоактивации при получении минерального пигмента-наполнителя из титанита/Л.Г. Герасимова, М.В. Маслова, Е.С. Щукина // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83, № 12. – С. 1953-1959.

3. Щукина, Е.С. Технология комплексной соли титана(IV) и алюминия, используемой в качестве дубителя кож/ Е.С. Щукина, Л.Г. Герасимова, Р.Ф. Охрименко // Химическая технология. – 2012. – №5. – С. 263-267.

4. Щукина, Е.С. Изменение состава титансодержащей полиминеральной смеси при её кислотной обработке/ Е.С. Щукина, Л.Г. Герасимова, Р.Ф. Охрименко// Вестник МГТУ. – 2013. – Т. 16 - № 1. – С. 179-182.

5. Пат. 2356837 Российская Федерация, МПК С 01 G 23/00, С 01 С 1/36 (2006/01). Способ получения титаносодержащего продукта из сфенового концентрата/ Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Щукина Е.С.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. науч. центра РАН. – №2007139744/15; заявл. 26.10.2007; опубл. 27.05.2009, Бюл. №15.

6. Пат. 2445270 Российская Федерация, МПК С 01 G 23/04, С 09 С 1/36 (2006/01). Способ получения титансодержащего продукта/ Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Мотина Н.В., Щукина Е.С.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. науч. центра РАН. – №2010144575/05; заявл. 29.10.2010; опубл. 20.03.2012, Бюл. №8.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- изучено влияние на процесс сульфатизации сфенового концентрата степени его измельчения, соотношения жидкой и твердой фаз, продолжительности нагревания и содержания в нем минеральной примеси нефелина;
- исследован процесс реагентной кристаллизации титановых солей из сульфатных растворов с различным содержанием в них основных (титан, серная кислота) и примесных компонентов (алюминий) при различных режимах введения в них высаливающего реагента – сульфата аммония;
- на основании выявленных закономерностей поведения титана(IV) в средах, используемых при дублении кож, оптимизирован состав сульфатных титановых и титано-алюминиевых солей и их растворов;

- предложены способы утилизации твердых и жидких отходов сернокислотной переработки сфенового концентрата с получением полезных (товарных) продуктов;

Все это позволило разработать технологию сернокислотной переработки сфенового концентрата с получением титановых дубителей.

Научная значимость исследований обоснована следующим:

- предложен механизм и обоснованы оптимальные условия получения устойчивых сульфатных титано-алюминиевых растворов при взаимодействии микроизмельченного нефелинсодержащего сфенового концентрата с раствором серной кислоты – $450-600 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$;

- установлено, что из растворов сульфата оксотитана(IV) со свободной кислотностью $350-450 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ в процессе реагентной кристаллизации (введение сульфата аммония) формируется титановая соль состава $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)\cdot x\text{H}_2\text{SO}_4\cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.12-0.2$; $y=0.8-1.0$), содержащая в структуре избыточное количество серной кислоты по сравнению с известными соединениями;

- при изучении процесса фазообразования в одном из разрезов системы $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ с получением комплексного дубителя, построена диаграмма в координатах «состав-свойство», устанавливающая зависимость между составом многокомпонентной системы и регламентируемым показателем свойств дубителя – основностью;

- на основании данных по поведению титана(IV) в сульфатных средах с pH 1-3, используемых в процессах дубления кож, установлена зависимость его реакционной активности от концентрационных параметров (содержание титана и алюминия), и времени выдержки.

Значение полученных результатов исследования для практики заключается в том, что они послужили основой для разработки нового варианта сернокислотной технологии сфенового концентрата, содержащего минеральную примесь нефелина, с получением титановых дубителей, использование которых позволило оптимизировать состав дубящих растворов и повысить полноту использования его компонентов в диффузионном процессе дубления кож; применение таких титановых дубителей позволит снизить негативное воздействие на окружающую среду, которое оказывает современная кожевенная промышленность при использовании хромовых дубителей; новая технология сфенового концентрата принята к внедрению (проектирование установки по производству титанового дубителя мощностью 3000 т/год).

Оценка достоверности полученных результатов выявила, что выполнен большой объем экспериментальной работы, и полученные при этом данные обладают хорошей воспроизводимостью, подтвержденной современными методами физико-химических исследований, а также

положительным результатом опытно-промышленных испытаний. Применительно к проблематике диссертации результативно использованы современные методы: физического, химического и физико-химического анализа. Теоретические выводы построены на сравнении полученных в работе данных с известными закономерностями, на экспериментальной проверке выдвинутых предположений и не противоречат ранее опубликованным данным.

Личный вклад соискателя заключается в участии Шукиной Е.С. в обосновании цели и задач исследований, планировании работ, выполнении экспериментов, в обработке и систематизации полученных результатов, а так же в подготовке регламента для проведения опытно-промышленных испытаний, при подготовке статей и материалов для участия в конференциях.

Диссертация решает поставленную научную задачу, предусматривающую физико-химическое обоснование и разработку комплексной технологии сернокислотной переработки сфенового концентрата с получением титановых дубителей, что подтверждается полученными результатами и выводами.

Диссертационный совет пришел к выводу, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 и принял решение присудить Шукиной Екатерине Сергеевне ученую степень кандидата технических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 9 докторов наук (по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ), участвовавших в заседании, из 21 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 17, против присуждения учёной степени - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Зам. председателя
диссертационного совета

Николаев Анатолий Иванович

Ученый секретарь
диссертационного совета

Громов Петр Борисович

