

О Т З Ы В

официального оппонента Шуняева Константина Юрьевича на диссертационную работу Медянкиной Ирины Сергеевны «Формирование и разделение фаз в оксидно-фторидных кремнийсодержащих системах», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа И.С. Медянкиной посвящена разработке теоретических основ переработки техногенных образований Качканарского ГОКа и Алюминиевых заводов Уральского региона, которые в настоящее время не перерабатываются и наносят существенный ущерб окружающей среде. Основной целью работы является извлечение кремнезема из указанных техногенных образований с использованием спекания и выщелачивания гидрофторидом аммония. Работа представляет собой глубокое изучение механизма и кинетики реакций фторирования многокомпонентных оксидных систем с различным содержанием кремния, в том числе с применением гидрохимического процесса вскрытия высококремнистого сырья. Показана высокая эффективность использования данного метода для отделения кремнезема и возможность в дальнейшем создания технологии комплексной переработки кремнийсодержащих техногенных образований с получением ценных товарных продуктов, таких как пигменты, катализаторы, сорбенты и др. Поэтому **актуальность работы**, заключающаяся в разработке способов снижения нагрузки на окружающую среду, развитии сырьевой базы кремнезема, поиске эффективных способов переработки техногенных образований и развитии методов синтеза высокодисперсных силикатов, не вызывает сомнений, а представленные результаты могут быть полезны для специалистов, работающих в таких областях, как физическая химия, неорганическое материаловедение и химическая технология.

Целью диссертационной работы является разработка подходов селективного извлечения кремнезема из многокомпонентного техногенного сырья. Для реализации этой цели автор анализировала особенности двух способов воздействия фторирующего реагента на многокомпонентные системы с выделением фтороаммонийного комплекса кремния, обладающего низкой температурой возгонки и высокой растворимостью. При этом рассмотрены составы с разным содержанием кремнезема. Выполнена термодинамическая оценка химического взаимодействия для простых фаз и сложных минералов. Кинетическое исследование извлечения кремнезема проанализировано с использованием искусственных нейронных сетей. Ценность диссертационной работы состоит в комплексном исследовании свойств выделенного кремнезема и установлении взаимосвязи между способом получения и его свойствами, а также в создании новых высокодисперсных силикатов.

В работе использован широкий спектр современных методов исследования, таких как рентгеновская дифракция, дифференциально-термический и термогравиметрический анализы, электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. В качестве основного инструмента для получения информации о механизме протекания реакций фторирования диссертантом был выбран метод ДТА в сочетании РФА и другими современными аналитическими методиками. Результаты, полученные разными методами, удовлетворительно коррелируют между собой.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа включает введение, основную часть, состоящую из 4 глав, заключение, список условных обозначений и список списка использованных источников.

Материал изложен на 149 страницах, содержит 77 рисунков, 28 таблиц и список цитируемой литературы из 240 источников.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, описана степень её разработанности, и на этой основе сформулирована цель и определены задачи диссертационного исследования. Описана научная новизна, теоретическая и практическая значимость выполненной работы, указаны использованные экспериментальные методы, сформулированы положения, выносимые на защиту, соответствие диссертации паспорту научной специальности, апробация результатов исследования, личный вклад автора, структура и объем диссертации.

Первая глава посвящена анализу имеющихся сведений по характеристике такого известного во всем мире техногенного сырья, как красный шлам – отход глиноземных производств и хвосты мокрой магнитной сепарации – отход обогащения титаномагнетитовой руды. Приведены известные способы их переработки и использования, которые зачастую не применяются на практике. Описан фторидный метод с использованием в качестве фторирующих активных реагентов NH_4HF_2 и NH_4F , применяемый к широкому спектру минерального сырья (ильмениты, шеелит, вольфрамит, каолины, кварц и др.). Показаны способы получения высокодисперсного аморфного кремнезема, его основные свойства и области применения, а также таких функциональных материалов как силикат кальция, алюминат кобальта, силикат кобальта и натрийхромовый силикат.

Отмечено, что фторирование кремнийсодержащего сырья перспективно для переработки техногенных отходов, как с экологической, так и с экономической точки зрения. Применение фторидных способов, позволяющих селективно выделить кремний из его минералов, способствует полному разделению компонентов при разрушении силикатной матрицы минералов. В настоящее время исследований по твердофазному и гидрохимическому фторированию указанных видов техногенных отходов в литературе не обнаружено.

Вторая глава посвящена описанию вещественного состава исходных многокомпонентных систем, используемых реактивов, прописаны методы подготовки материалов. Описаны методология ведения экспериментальных исследований и используемые аналитические методы. Для процесса спекания был сконструирован и собран реактор на базе трубчатой печи, с возможностью продувкой воздухом и оснащенный емкостями для сбора летучих продуктов. Автором использованы современные экспериментальные методы изучения состава, кристаллической структуры, физико-химических и функциональных свойств получаемых продуктов. Анализ этой главы позволяет утверждать, что квалификация реактивов и используемая аппаратура отвечают требованиям и обеспечивают высокую **надежность** исследований и **достоверность полученных результатов** и выводов.

В третьей главе рассмотрены два способа фтороаммонийного извлечения кремния в виде гексафторосиликата аммония и изложены результаты изучения фазообразования при твердофазном фторировании многокомпонентных оксидных систем в сравнении с индивидуальными и более сложными оксидами. Проведена оценка термодинамической вероятности протекания реакций фторирования отдельных простых оксидов в интервале температур 298–773 К. Показано, что реакции экзотермичны, начинаются при стандартных условиях и термодинамически возможны. Методом термического анализа прослежено фазообразование индивидуальных оксидов и многокомпонентных систем с NH_4HF_2 в

интервале температур от 25 до 500 °С при различном соотношении компонентов в динамическом режиме. Методом РФА установлен состав продуктов изотермических отжигов. На основании полученных данных предложена последовательность термохимических превращений оксидно-фторидных фаз в составе многокомпонентных систем для оксидов железа (III), кальция и алюминия. Присутствие легкофторируемых соединений кальция и магния снижает температуры образования $(\text{NH}_4)_2\text{FeF}_6$ до комнатной и его разложения до NH_4FeF_4 с 430 °С до 400 °С, а также приводит к стабилизации продукта разложения FeOF вплоть до 500 °С. Целевым продуктом фторирования является продукт возгонки – ГФСА, содержание примесей в котором не превышает 10^{-3} масс. %, который использован для получения раствора для гидролитического разложения и выделения высокодисперсного кремнезема – белой сажи.

Автором изучен гидрохимический вариант образования растворимого комплекса $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и его селективного отделения от менее растворимых фторометаллатов аммония и простых фторидов/оксидов из ХММС. Установлен смешанный механизм взаимодействия, также рассчитаны константы скорости, энергия активации, порядок реакции, в результате чего выбран режим: температура не менее 70 °С, концентрация реагента до 20 масс. % с отводом продуктов от поверхности реагирующих частиц. Результаты кинетического исследования обработаны с использованием методов машинного обучения.

При синтезе аморфного кремнезема из кремнефторидного раствора прослежено влияние на состав и свойства исходной концентрации кремнефторидного раствора, величины рН гидролиза, условий перемешивания и продолжительности. SiO_2 с высокой величиной удельной поверхности 370 м²/г получен нейтрализацией до рН=8 раствора ГФСА с концентрацией 5-20 г/л при последующей выдержке образовавшегося золя при перемешивании при комнатной температуре в течение 24 ч. В результате изучения фазообразования в оксидно-фторидных кремнийсодержащих системах, была достигнута поставленная цель – предложены условия селективного выделения аморфного кремнезема. Установлено, что для более богатого по кремнию сырья могут быть использованы оба способа фторирования, а для сырья с меньшим содержанием SiO_2 , в частности, гидрохимических шламов глиноземного производства, предпочтительным является твердофазный.

В четвертой главе с использованием выделенного из многокомпонентных систем аморфного SiO_2 , а также промежуточного продукта – кремнегеля, который может быть использован без отделения воды, составляющей 90-95% от массы, разработанные способы синтеза ряда функциональных веществ ($\beta\text{-CaSiO}_3$, CoAl_2O_4 и Co_2SiO_4 , $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$) в матрице аморфного кремнезема.

В заключении сформулированы выводы, сделанные на основе полученных в исследовании результатов, а также рекомендации для дальнейшего развития темы.

Среди результатов, составляющих **научную новизну** работы, следует отметить следующие:

1. Впервые изучены реакции взаимодействия гидрофторида аммония с многокомпонентными оксидными системами в составе техногенных отходов (красные шламы (КШ) глиноземных заводов и отходы обогащения низкотитанистых ванадийсодержащих титаномагнетитов хвосты мокрой магнитной сепарации (ХММС)).
2. Установлено снижение температур синтеза и разложения фторидов алюминия и железа (III) и возгонки фторосиликата аммония в присутствии в системах оксидов

активно взаимодействующих металлов, а также формирование при температурах выше 400 °С двойных и тройных фторидов: α -CaAlF₅, Na₂Ca₃Al₂F₁₄, Na₃AlF₆.

3. Впервые изучена кинетика гидрохимического извлечения кремния в растворы гидрофторида аммония. Установлено, что в модели «сжимающейся сферы» процесс растворения кремния имеет смешанный механизм, скорость которого лимитируется химическим взаимодействием и скоростью переноса реагента через слой нерастворимых продуктов, образующихся на поверхности твердых частиц минералов.
4. Разграничены области выделения аморфного кремнезема при нейтрализации аммиаком кремнефторидного раствора, полученного растворением в воде возгона (NH₄)₂SiF₆ или гидрохимическим комплексованием кремния из силикатов растворами гидрофторида аммония. Показано, что гидролитическое разложение раствора 8–10 масс. % (NH₄)₂SiF₆ до pH=8–9 при температурах 25–50 °С позволяет получить после отделения и сушки высокодисперсный SiO₂ с содержанием примесей не более 1–2 %.
5. На основе выделенного аморфного SiO₂ получены функциональные соединения CaSiO₃, Co₂SiO₄, CoAl₂O₄ и Co₃(Si₂O₅)₂(OH)₂ с уникальными свойствами.

Полученные автором экспериментальные результаты имеют **фундаментальный характер**, поскольку служат физико-химической основой процесса фторирования кремнийсодержащих техногенных отходов и дополняют фундаментальные научные знания о механизме протекающих реакций и кинетике гидрохимического взаимодействия.

Практическое значение результатов заключается в установлении температурно-временных параметров взаимодействия многокомпонентных систем и определении условий направленного фазообразования с селективным выделением кремния методом фторирования гидрофторидом аммония. Впервые получен аморфный кремнезем из двух видов техногенных отходов, а также предложены составы и методы синтеза функциональных силикатов и изучены их свойства.

Представляемый к защите материал прошел достаточную апробацию, о чем свидетельствует список публикаций автора, включающий 11 статей, из них 8 статей опубликовано в рецензируемых научных журналах, получено 3 патента РФ, представлено на международных и российских конференциях 30 тезисов и материалов докладов.

Вместе с тем, при ознакомлении с диссертацией возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. В чем преимущества использования аморфного диоксида кремния, полученного по технологии выщелачивания с гидрофторидом аммония? Полученные пигменты имеют уникальные свойства относительно пигментов, полученных обычным способом, или это просто результат утилизации отходов?
2. Насколько вредным/безвредным для окружающей среды может быть использование фторидов аммония для обработки кремнийсодержащих отходов? В каких емкостях (из какого материала) должна проходить обработка? Что происходит с фторидным остатком, куда деваются соединения фтора, какой цикл их утилизации?
3. Извлечению каких ценных компонентов техногенных отходов (например, красного шлама) может способствовать разрушение силикатной матрицы предложенным способом?
4. Динамическая модель сжимающегося ядра применима только для ХММС или и для двух других отходов.

5. Нелинейность изменения константы от температуры свидетельствует о том, что рассматриваемая система недостоверно описывается динамической моделью сжимающегося ядра. Какой фактор при выщелачивании является лимитирующим, согласно модели?

Указанные вопросы и замечания носят частный характер, не ставят под сомнение выводы и не снижают научный уровень выполненной работы. Рассматриваемая диссертация является законченным исследованием, направленным на изучение поведения силикатных систем в реакциях фторирования в составе многокомпонентных систем для создания условий направленного фазообразования с селективным выделением высокодисперсного кремнезема.

Рецензируемая работа представляет собой завершённое научное исследование, выполненное по актуальной тематике, полученные экспериментальные результаты достоверны, содержат научную новизну и практическую значимость. Защищаемые положения обоснованы и убедительны. Текст диссертации написан хорошим научным языком, хорошо структурирован, каждый раздел резюмируется краткими выводами. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Содержание работы **соответствует профилю диссертационного совета и отвечает паспорту специальности 1.4.4 Физическая химия (химические науки).**

Считаю, что диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование и удовлетворяет требованиям раздела II «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор Медянкина Ирина Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Официальный оппонент
Шуняев Константин Юрьевич
доктор химических наук (02.00.04 физическая химия), профессор,
ФГБУН Институт металлургии
Уральского отделения Российской академии наук,
главный научный сотрудник лаборатории аналитической химии
620016 г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101
тел.: +7(342) 267-91-24
тел.: +7(343) 267-89-36
e-mail: k_shun@mail.ru

Шуняев К.Ю.

03.10.2024 г.

Подпись Шуняев К.Ю. заверяю:
Ученый секретарь Институт металлургии УрО РАН, к.х.н.

Котенков П.В.

