

О Т З Ы В

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

Оксид кремния и соединения на его основе широко востребованы в различных областях техники и технологии. Традиционным источником диоксида кремния является минеральное сырьё. Однако, значительные объёмы оксида кремния и силикатных материалов попадают в отвалы в виде отходов, возникающих при переработке руд различных металлов. Создание технологии извлечения кремнезёма из техногенных источников позволит с одной стороны расширить сырьевую базу производства востребованного оксида кремния, а с другой приведёт к сокращению объёмов, накапливаемых на отвальных полях и в хвостохранилищах отходов и позволит перейти к комплексной переработке природных ресурсов. Очевидно, что разработка эффективного технологического процесса невозможна без детальной и достоверной информации о механизмах и кинетике протекающих химических реакций, свойствах и структуре образующихся соединений. Таким образом, **тема работы**, выполненной Ириной Сергеевной Медянкиной, несомненно, является **актуальной**. Практическая реализация способов выделения оксида кремния из техногенного сырья позволит обеспечить промышленность востребованным сырьём, а также сократить объёмы отходов, направляемых на захоронение. Поэтому тема диссертационной работы обладает очевидной **практической значимостью**. О **практической значимости** работы свидетельствуют и полученные автором работы патенты на изобретения.

Работа И. С. Медянкиной, выполненная под руководством к.х.н. Л. А. Пасечник, является продолжением и развитием ряда предыдущих исследований, посвящённых разработке методов комплексной переработки техногенных отходов. В **первой главе** представлен подробный и всесторонний обзор имеющихся в открытой литературе работ, посвящённых источникам образования, составу и свойствам двух типов техногенных отходов, красному шламу (КШ) и хвостам мокрой магнитной сепарации

(ХММС), которые могут быть использованы для выделения кремнистых соединений, возможностям использования бифторида аммония для вскрытия минерального и техногенного сырья, способам получения аморфного диоксида кремния и ряда силикатов. Автором проанализированы представленные в литературе данные и результаты исследований, сопоставлены различные подходы к переработке КШ и ХММС, отмечены их достоинства и недостатки. Подробно рассмотрены способы получения, свойства и области применения аморфного диоксида кремния и силикатов, представляющих интерес для промышленного использования. На основании анализа литературы Ириной Сергеевной был выбран фторидно-аммонийный способ переработки КШ и ХММС, исходя из этого была сформулирована цель диссертационной работы и поставлены задачи, которые необходимо было решить.

Для решения поставленных задач автором работы вполне **обоснованно выбран** и использован целый комплекс экспериментальных **методов исследования (вторая глава)**. Выполнен химический, фазовый, морфологический и гранулометрический анализ исследованных материалов – КШ и ХММС, представляющих собой отходы обогащения и первичной переработки железных и алюминиевых руд, рассмотрены два варианта фторирования сырья. Автором подробно описаны методики синтеза соединений. Для определения их состава и структуры применены независимые, взаимно дополняющие друг друга методы: химический анализ, дифференциально-термический анализ, рентгеновская дифракция, методы спектроскопии и микроскопии, анализ размера частиц. Используемые в работе подходы, методы расчёта и моделирования (включая использование искусственных нейронных сетей), экспериментальное оборудование соответствуют современному уровню проведения исследований в данной области и позволяют получать **достоверные** и надёжные экспериментальные результаты.

Основные результаты, полученные в диссертационной работе, изложены в **третьей и четвертой главах**. Автором была вполне логично выбрана последовательность проведения экспериментальных исследований. После проведения термодинамического моделирования возможных реакций были выполнены эксперименты на модельных оксидных соединениях и далее

на реальных объектах исследования (КШ и ХММС) с использованием термогравиметрического анализа, предложена возможная последовательность протекающих реакций. Состав образующихся продуктов был подтверждён рентгенофазовым анализом и ИК-спектроскопией. При рассмотрении гидрохимического процесса было рассмотрено влияние основных параметров проведения процесса (температуры, условий перемешивания, продолжительности обработки, концентрации реагента) на степень выщелачивания основных элементов из КШ и ХММС. На основании экспериментальных данных были получены кинетические параметры процесса выщелачивания оксида кремния. Безусловно интересным завершающим моментом данного этапа работы явилось построение математической модели процесса выщелачивания SiO_2 . Продукты, полученные при высокотемпературном фторировании и гидрофторировании КШ и ХММС, были затем использованы для выделения аморфного диоксида кремния, для которого автором были определены состав и основные морфологические и структурные характеристики. Для образующихся после выделения кремнезёма растворов автором намечены возможные пути дальнейшей переработки.

В четвёртой главе представлены результаты исследования процессов получения различных соединений с использованием аморфного диоксида кремния, выделенного из техногенного сырья (КШ и ХММС). К таким соединениям относятся силикат кальция, силикат кобальта, алюминат кобальта на SiO_2 , двойной силикат натрия-хрома, гидроксосиликат кобальта, представляющие интерес для практического использования. Автором подробно изучено влияние условий синтеза на состав образующихся соединений, морфологические характеристики, физические свойства. Для этого был использован комплекс независимых инструментальных методов исследования. На основании полученных результатов автором предложены возможные режимы синтеза соединений с требуемыми характеристиками.

В диссертационной работе Ириной Сергеевны Медянкиной получены **новые научные результаты** о механизмах взаимодействия оксидных и силикатных соединений с гидрофторидом аммония (в безводном состоянии и в водном растворе), составе и структуре образующихся при этом соединений. Автором установлен механизм процесса извлечения оксида кремния из

многокомпонентных силикатов, определены кинетические характеристики протекающих реакций. Установлено влияние присутствия ионов щелочных или щёлочноземельных металлов на температурные границы образования и разложения фтористых соединений алюминия и железа. Осуществлена практическая реализация процесса получения аморфного оксида кремния из различных типов техногенного сырья, установлено влияние ряда параметров проведения процесса на свойства и характеристики образующихся соединений, предложены возможные способы получения кремнийсодержащих соединений, представляющих интерес для практического использования.

Научная и практическая **значимость** работы подтверждена публикациями в научных изданиях, полученными патентами на изобретения. Полученные автором результаты позволяют говорить о том, что направление, в котором ведутся исследования, может иметь реальную практическую реализацию в виде процесса извлечения кремнезёма из техногенных отходов различной природы, производства аморфного диоксида кремния, синтеза кремнийсодержащих соединений, которые могут быть использованы в качестве пигментов, керамических материалов, катализаторов.

Последовательность изложения материала в диссертационной работе логична. Полученные автором результаты достоверны. **Выводы и заключения**, сделанные автором по работе, в целом вполне **обоснованы** и соответствуют представленным в работе экспериментальным результатам.

При знакомстве с работой возникли следующие замечания:

- Химическая активность бифторида аммония достаточно высока, поэтому можно не согласиться с определением «инертное вещество» (стр. 44) по отношению к этому соединению.
- В работе встречается ряд не совсем удачных выражений, например «...возгоняется фторидный комплекс кремния, который обладая высокой растворимостью, после улавливания растворяли в водном растворе...» (стр. 55); «образование $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$... с большим эндозэффектом разлагается до NH_4AlF_4 ...» (стр. 66);
- Несколько не согласован верхний температурный предел гидрохимического выщелачивания. В описании методики приведён

температурный интервал 25–95 °С (стр. 46), а на принципиальной схеме (рис. 19, стр. 55) 25–100 °С.

- На рис. 20 и в легенде отсутствуют данные для реакций 3' и 3'', указанных в подрисуночной подписи.
- Неудачным следует признать использование термина «монооксид» для обозначения индивидуального оксида, например в случае диоксидов SiO₂, TiO₂ и аналогичных соединений (раздел 3.2).
- При обсуждении термодинамики процессов автор использует термины «энтальпия» и «энергия Гиббса», опуская слово «изменение» что не совсем корректно, особенно в работе по специальности 1.4.4.
- На стр. 81 в тексте ошибочно дана ссылка на табл. 15 вместо табл. 13.
- В табл. 13 и на рис. 39 допущена ошибка в значении логарифма константы скорости $k^{(1)}$ при 363 К. Для $-\ln k^{(1)}$ вместо 11,60 должно быть 12,01.
- Некоторая непоследовательность в нумерации уравнений. Так, на стр. 125 присутствуют уравнения с номерами (13–18) и (4.4).

В тексте работы встречаются некоторые опечатки, но, в целом, она написана хорошим научным языком. Работа содержит достаточное количество иллюстраций, позволяющих судить о характере и качестве полученных экспериментальных результатов.

Вопросы по содержанию работы:

1. Почему для механохимического синтеза гидроксосиликата кобальта был использован смешанный оксид кобальта Co₃O₄, а не CoO? Какова желательная степень окисления кобальта в конечном соединении?
2. С какой целью проводили термодинамическое моделирование взаимодействия оксидов натрия и калия с бифторидом аммония (раздел 3.1)?
3. В разделе 3.2.2 автором высказано предположение о возможном образовании гидрофторидов кальция состава CaF₂·nHF и CaF₂·3HF (реакции 3.9, 3.11). Однако, к примеру, в монографии А.А. Опаловского и Т.Д. Федотовой «Гидрофториды» для кальция отмечено образование единственного гидрофторида CaF₂·2HF, который охарактеризован, как соединений, неустойчивое при комнатной

- температуре. На основании каких данных был выбран состав гидрофторидов $\text{CaF}_2 \cdot n\text{HF}$ и $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{HF}$, приведённый в работе?
4. Чем может быть обусловлено снижение константы скорости реакции выщелачивания ХММС при повышении температуры с 343 до 363 К (табл. 13, рис. 39)? Оправдана ли в таком случае рекомендация о проведении процесса выщелачивания при наибольшей температуре (стр. 83)?
 5. Автором высказано предположение, что при синтезе алюмината кобальта восстановление ионов Co(III) до Co(II) происходит в интервале от 500 до 850 °С (стр. 105). Что в данном случае выступает в качестве восстановителя либо является причиной восстановления?
 6. В качестве одной из причин эффективного фотоокисления гидрохинона на кремнезёме в присутствии гидросиликата кобальта указана повышенная сорбционная способность кремнезёма, позволяющая удерживать органические вещества (стр. 125). Не помешает ли это последующему удалению продуктов окисления органических соединений и, как следствие, не приведёт ли к снижению фотокаталитической активности материала?

Общее заключение

Диссертационная работа Медянкиной Ирины Сергеевны на тему «Формирование и разделение фаз в оксидно-фторидных кремнийсодержащих системах» является законченной научно-квалификационной работой. Работа содержит решение актуальной научной задачи – установления механизма и кинетических особенностей реакций, протекающих в сложных по составу кремнийсодержащих оксидных системах в присутствии фтористых соединений, образования и устойчивости простых и сложных фторидов, обоснования процесса получения аморфного диоксида кремния с заданными характеристиками, имеющей существенное значение для физической и неорганической силикатных систем.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации. Основное содержание диссертации опубликовано в центральной научной печати и обсуждено на ряде всероссийских и международных научных конференций.

