

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.149.01, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН,
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ, ПО
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от **24 октября 2024 г., протокол № 12**

о присуждении **Медянкиной Ирине Сергеевне**, гражданке РФ,

ученой степени кандидата химических наук

Диссертация «Формирование и разделение фаз в оксидно-фторидных кремнийсодержащих системах» по специальности 1.4.4 Физическая химия (химические науки) принята к защите **20 августа 2024 г. (протокол № 11)** диссертационным советом 24.1.149.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН), Министерство науки и высшего образования РФ, 620108, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91; приказ № 245/нк от 15.05.2014.

Соискатель Медянкина Ирина Сергеевна, 29 апреля 1990 года рождения, в 2014 г. окончила ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» по направлению подготовки 22.04.02 «Металлургия»; в 2021 г. окончила очную **аспирантуру** ИХТТ УрО РАН по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки; работает **научным сотрудником** в лаборатории химии гетерогенных процессов ИХТТ УрО РАН, Министерство науки и образования РФ.

Диссертация выполнена в лаборатории химии гетерогенных процессов ИХТТ УрО РАН, Министерство науки и высшего образования РФ.

Научный руководитель – кандидат химических наук Пасечник Лилия Александровна, ИХТТ УрО РАН, лаборатория химии гетерогенных процессов, ведущий научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Волкович Владимир Анатольевич, кандидат химических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение Высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Физико-технологический институт, доцент;

Шуняев Константин Юрьевич, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт

металлургии Уральского отделения РАН, лаборатория аналитической химии, главный научный сотрудник,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Институт катализа СО РАН), г. Новосибирск, в своем **положительном отзыве**, подписанном Борисовым Вадимом Андреевичем, кандидатом химических наук, ведущим научным сотрудником отдела каталитических превращений Центра новых химических технологий Института катализа СО РАН, рассмотренном на открытом семинаре ЦНХТ ИК СО РАН и утвержденном директором Института катализа СО РАН академиком РАН Бухтияровым Валерием Ивановичем, указала, что в диссертационной работе Медянкиной И.С. представлен комплексный подход, направленный на получение фундаментальных научных результатов в области физической химии, а именно на разработку физико-химических основ селективного выделения аморфного кремнезема в реакциях фторирования многокомпонентных систем, в том числе для создания ресурсосберегающих процессов химических технологий. Полученные научные и практические результаты отличаются глубиной исследования и в достаточной степени аргументированы; представляют интерес для предприятий – производителей кремнеземсодержащих отходов и полупродуктов для расширения номенклатуры сырьевых материалов и производимой кремнеземсодержащей продукции.

В отзыве отмечается, что работа характеризуется последовательностью изложения, внутренним единством и содержит весь необходимый материал для понимания не только существа, но и деталей исследования. Полученные результаты отвечают поставленным целям и задачам. Основные результаты и содержание работы отражены в авторских публикациях и патентах; автореферат соответствует содержанию диссертации; оформление соответствует требованиям ВАК. Сделано заключение, что диссертационная работа представляет собой законченное научно-квалификационное исследование и удовлетворяет требованиям раздела II «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 (в действующей редакции), а ее автор Медянкина И.С. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Соискатель имеет **41 опубликованную работу**, в том числе по теме диссертации опубликовано – **11 работ**, из них в рецензируемых научных изданиях рекомендованных ВАК опубликовано **8 работ**, в сборниках научных трудов – 3 работы, получено **3 патента РФ**; имеется **30 публикаций** в материалах конференций. Публикации по теме диссертации не содержат результатов научных работ, выполненных в соавторстве без ссылок на автора и источник заимствования (проверка системой Антиплагиат). Вклад соискателя в каждой публикации составляет не менее 40%.

Наиболее значимые научные работы:

1. **Медянкина И.С.** Кинетика выщелачивания кремнезема гидрофторидом аммония из железорудных хвостов обогащения / И.С. Медянкина, Л.А. Пасечник // Теоретические основы химической технологии. – 2024. – Т. 58. – № 1. – С. 62-67.

2. Svetlakova K.I. Synthesis and photocatalytic activity of the Co-containing materials based on amorphous SiO₂ / K.I. Svetlakova, **I.S. Medyankina**, L.A. Pasechnik, L.Yu. Buldakova, M.Yu. Yanchenko // Mendeleev Communication – 2023. – No. 33. – P. 269-271.

3. **Medyankina I. S.** Hydrofluoride processing of tailings from wet magnetic separation of titanomagnetite to obtain amorphous silicon dioxide / I. S. Medyankina, L. A. Pasechnik // ChemChemTech. – 2023. – Vol. 66. – N. 2. – P. 70-77. – DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6706.

4. **Медянкина И.С.** Формирование гидроксосиликата кобальта в матрице аморфного кремнезема / И. С. Медянкина, К. И. Светлакова, Л. А. Пасечник // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – № 14. – С. 800-810.

5. **Медянкина И.С.** Кинетика гидрохимического фторирования кремнийсодержащих отходов титаномагнетитовых руд / И.С. Медянкина, В.М. Скачков, Л.А. Пасечник // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – № 13. – С. 900-909.

6. **Medyankina I.S.** Synthesis of nanosized silica from industrial waste and its characteristics / I.S. Medyankina, L.A. Pasechnik // AIP Conference Proceedings «VII International Young Researchers Conference – Physics, Technology». – 2313. – 2020. – P. 050020-1- 050020-6.

7. **Медянкина И.С.** Взаимодействие кальций и алюминий содержащих фаз красных шламов с гидрофторидом аммония / И.С. Медянкина, Л.А. Пасечник, В.М. Скачков, С.П. Яценко, В.Г. Бамбуров // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2017. – № 9. – С. 307-316.

8. **Медянкина И.С.** Особенности фторирования гематита в составе красного шлама / И.С. Медянкина, Л.А. Пасечник, Н.А. Сабирзянов, В.М. Скачков, С.П. Яценко // Перспективные материалы. – 2016. – № 4: – С. 67-72.

Патенты:

9. Пат. 2763715 С1 Российская Федерация, МПК С22В 34/12, С01В 33/24. Способ переработки отходов титаномагнетитовой руды: № 2021115605: заявл. 01.06.2021: опубл. 30.12.2021 / Л.А. Пасечник, **И.С. Медянкина**, С.П. Яценко; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук. – 6 с.

10. Пат. 2784195 С1 Российская Федерация, МПК В01J 21/08, В01J 23/89, В01J 29/035. Фотокатализатор и способ его получения: № 2022122555: заявл. 22.08.2022: опубл. 23.11.2022 / Л.А. Пасечник, К.И. Светлакова, **И.С. Медянкина**, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук. – 10 с.

11. Пат. 2804356 С1 Российская Федерация, МПК С01В 33/24, С01F 11/00. Способ получения силиката кальция: № 2023100875: заявл. 17.01.2023: опубл. 28.09.2023 / В.М. Скачков, **И.С. Медянкина**, А.А. Иошин; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук. – 7 с.

На диссертацию и автореферат поступили **8 положительных отзывов:**

1. Доктор технических наук **Мальцев Геннадий Иванович**, главный специалист Исследовательского центра, АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма. Замечания и вопросы:

– Обычно при характеристике хим. состава рудного сырья, в данном случае объектов исследования (табл. 1,4,5), приводится диапазон содержания отдельных элементов или их соединений, а не конкретная величина с точностью до десятых долей процента.

– При уменьшении линейного размера частиц увеличивается удельная поверхность дисперсной фазы, что способствует протеканию химического взаимодействия на поверхности частицы. Вероятно, существует другая причина лимитирования химического взаимодействия на поверхности твердой частицы с уменьшением ее размера (стр. 13).

2. Доктор технических наук **Тимофеев Константин Леонидович**, начальник технического отдела инженерно-производственного управления, АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма. Замечания и вопросы:

– Не представлена предварительная экономическая оценка, по крайней мере, прямых расходов на материалы/реагенты и энергоресурсы, что делает невозможным оценку потенциала внедрения представленных разработок.

– Что предполагается делать с фторидными промпродуктами исследованных схем разделения компонентов сырья при твердофазном и гидрохимическом фторировании?

3. Кандидат технических наук **Маслобоева Софья Михайловна**, в.н.с. и доктор химических наук, профессор **Кузнецов Сергей Александрович**, зав. лабораторией высокотемпературной химии и электрохимии, ФГБУН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН», г. Апатиты. Замечания и вопросы:

– Каким методом анализа определен состав техногенных отходов?

– Почему в качестве функции активации была выбрана сигмоида?

4. Кандидат химических наук **Денисенко Юрий Григорьевич**, доцент, Школа естественных наук, ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет», г. Тюмень. Замечания и вопросы:

– В качестве положения, выносимого на защиту, значится «Термодинамика и особенности фазообразования в оксидных и силикатных системах...». «Термодинамика» – это общий термин, не раскрывающий физического смысла функций состояния, которые автор применял для описания поведения сложных систем. В описании методик работы также не сказано о том, какие данные и уравнения автор применял для расчета термодинамической вероятности, а допущение о том, что «теплоемкость веществ остается постоянной во всем диапазоне исследованных температур...» сомнительно. Какова ошибка представленных термодинамических параметров?

– В таблице 2 представлены уравнения взаимодействия оксидов и силикатов с гидрофторидом аммония. Какими методами установлены составы твердых и газообразных продуктов реакции?

– При описании термограмм на рисунках 4-6 автор утверждает о наложении эндо- экзо-эффектов в температурном интервале 40-180°C. Однако то, что автор интерпретирует как экзоэффект, больше похоже на излом базовой линии, связанный с изменением теплоемкости образцов при нагревании. Сравнивали ли полученные термограммы с ходом стационарной кривой?

– Какой физический смысл у экстремума функции на термограмме? Эта точка существенно зависит от скорости нагревания. Каким методом определяли температуры начала реакций?

5. Доктор технических наук, профессор **Логинава Ирина Викторовна** и доктор технических наук, доцент **Шопперт Андрей Андреевич**, Институт

новых материалов и технологий ФГАОУ ВО «УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург. Замечания и вопросы:

- Каковы основные характеристики аморфного кремнезема, получаемого из техногенных отходов?
- Коррелирует ли количество примесей в продукте с составом исходно взятого сырья?
- Какие вы видите достоинства фторидного метода перед щелочным или кислотным?
- По результатам расчета кинетических параметров была получена очень низкая энергия активации, но делается вывод о лимитировании процесса одновременно поверхностной химической реакцией и диффузией. На основании чего сделан такой вывод?

6. Доктор технических наук, профессор **Десятов Андрей Викторович**, профессор кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», г. Москва. Замечание:

- Не очень удачные выражения, например «вещественный состав» (стр. 7), «отсутствие и удаление кремнийсодержащих соединений» (стр. 11) и опечаток, например «было обучено 2 нейронных сети».

7. Доктор химических наук, доцент **Трофимов Евгений Алексеевич**, профессор кафедры материаловедения и физико-химии материалов ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», г. Челябинск. Замечания и вопросы:

- В работе практически отсутствует описание методики термодинамического анализа, проведенного автором. Справедливо утверждается «Термодинамические расчеты были осложнены тем, что для ряда веществ отсутствуют (или приводятся лишь) для ряда веществ отсутствуют (или приводятся лишь приблизительные) характеристические функции (энтальпия, энергия Гиббса)», но никак не объясняется, как автор преодолел возникшие сложности. Откуда в результате появились нужные данные?

8. Доктор химических наук **Красилин Андрей Алексеевич**, заведующий лабораторией новых неорганических материалов ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург. Замечания и вопросы:

- На странице 5 автор утверждает, что аморфный кремнезем, полученный в работе, соответствует ГОСТ 14922-77. При сравнении таблицы 1 указанного ГОСТа и таблицы 9 автореферата возникает ощущение, что в плане чистоты это не совсем так. Может ли автор предложить дальнейший путь по улучшению чистоты продукта? Помимо этого, можно ли оценить, насколько предлагаемый в работе метод получения более энергетически выгоден по сравнению со стандартной технологией получения аэросила?

– На странице 13 выбор кинетических уравнений обуславливается максимальными величинами коэффициентов корреляции. С какими моделями при этом проводилось сравнение, а также насколько существенна была разница в значениях коэффициентов?

– На странице 18 отмечено, что наличие Co^{2+} в тетраэдрической координации было подтверждено методом РФЭС. Возможно, речь идет об октаэдрической позиции, поскольку в соединении $\text{Co}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ кобальт обычно находится в октаэдре?

– В таблице 10 проводится сравнение кинетических параметров фотоокисления ряда образцов коммерческим TiO_2 при этом аналогичное сравнение не представлено на рис. 23.

Выбор официальных оппонентов обосновывается компетентностью и высокой квалификацией к.х.н. **Волковича В.А.** и д.х.н. **Шуняева К.Ю.** в области синтеза, изучения термодинамики физико-химических систем и функциональных свойств материалов, а также разработки технологических процессов в оксидно-галогенидных растворах и расплавах.

Выбор ведущей организации обосновывается широкой известностью ее научных достижений в области синтеза и функционализации сложных неорганических соединений в качестве сорбционных и каталитических систем, исследования кинетики каталитических процессов; разработке теоретических основ химической технологии.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана и опробована новая экспериментальная методика извлечения кремния из низкокремнистых многокомпонентных систем техногенного происхождения (гидрохимические красные шламы глиноземного производства и отходы обогащения титаномагнетитовой руды), позволившая выявить взаимосвязь состава минерального сырья, параметров фазообразования в оксидно-фторидных системах и состава и свойств получаемого продукта – высокодисперсного кремнезема;

предложен оригинальный подход по разделению компонентов многокомпонентных систем путем термохимического и гидрохимического воздействия гидрофторида аммония на оксидные минералы техногенного сырья для селективного выделения кремнезема и получения аморфного кремнезема высокой чистоты с развитой удельной поверхностью.

доказана перспективность использования выделенного продукта для создания высокодисперсных композиций на основе кремнезема, содержащих пигментные

или фотокаталитические компоненты, и функциональных силикатов заданного состава и свойств.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано снижение температур синтеза и разложения комплексных фторометаллатов (на примере Al, Fe) и возгонки фторосиликата аммония при термическом фторировании в присутствии соединений натрия и кальция, а также формирование в этих системах двойных и тройных фторидов: α -CaAlF₅, Na₂Ca₃Al₂F₁₄, Na₃AlF₆.

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов)

использован комплекс базовых экспериментальных методов (термическое твердофазное и гидрохимическое воздействия на исследуемые системы, золь-гель, гидротермальный и твердофазный методы синтеза), современных методов аттестации и исследования свойств материалов (рентгенофазовый анализ, дифференциально-термический и гравиметрический анализ, определение удельной поверхности, растровая и просвечивающая электронная микроскопия, ИК-Фурье спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия), а также теоретических и математических методов обработки полученных результатов (моделирование с применением нейронной сети);

изложены результаты термодинамической оценки и последовательность фазовых превращений в оксидно-фторидных системах в присутствии NH₄HF₂ при нагревании в области температур 25-500 °С и в кремнефторидных растворах при нейтрализации аммиаком;

создана математическая модель выщелачивания кремнезема из хвостов мокрой магнитной сепарации титаномагнетитовой руды (ХММС), обеспечивающая получение зависимости выхода кремнезема от концентрации реагента, температуры и продолжительности; показано торможение взаимодействия за счет побочных реакций образования на поверхности частиц плотного слоя нерастворимых фторидов;

раскрыта взаимосвязь состава и свойств продуктов разложения кремнефторидного раствора от начальной концентрации (NH₄)₂SiF₆, величины рН, продолжительности введения аммиака, времени выдержки золя в растворе и вида перемешивания;

изучено влияние условий синтеза на свойства высокодисперсного кремнезема и предложены составы и условия создания составов, содержащих в качестве функциональных соединений CaSiO₃, Co₂SiO₄, CoAl₂O₄ и Co₃(Si₂O₅)₂(OH)₂; оценены структурные и физико-химические характеристики.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны и реализованы экспериментально из многокомпонентного техногенного сырья способы получения оксида кремния SiO_2 («Белая сажа») и силикатов и компонентов, перспективных в качестве структурообразующих и окрашивающих наполнителей – силикаты кальция CaSiO_3 (волластонит) и кобальта Co_2SiO_4 и алюминат кобальта CoAl_2O_4 в матрице высокодисперсного SiO_2 , а также фотокатализатор разложения углеводородов – гидроксосиликат кобальта $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$;

определено влияние внешних факторов (состав сырья, количество реагента, температура, время и др.) на состав и свойства аморфного кремнезема и кремнеземсодержащих продуктов для выбора оптимальных условий их получения;

создана принципиальная схема реализации твердофазного и гидрохимического извлечения кремния из многокомпонентного сырья и осаждения аморфного кремнезема, соответствующего по свойствам «Белой саже» (ГОСТ 18307-78);

представлены рекомендации по улучшению физико-химических характеристик аморфного кремнезема и оксидных материалов на его основе (состав, дисперсность, удельная поверхность), по возможности разделения фторидного остатка, а также по дальнейшему совершенствованию метода фторирования.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены с помощью современных методов исследования на сертифицированном оборудовании: рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000, ИК-Фурье-спектрометр Spectrum One Perkin Elmer, термического анализатора Термоскан-2, электронные микроскопы сканирующий (СЭМ) JEOL JSM-6390LA и просвечивающий (ПЭМ) ThemisZ (Thermo Fisher Scientific, USA), прибор для измерения площади удельной поверхности Gemini VII 2390, лазерного анализатора частиц Horiba LA-950V2 и пикнометр газового вытеснения Micrometrics AccuPyc II 1340, спектрофотометр UV-3600 Shimadzu с приставкой ISR3100; экспериментальные данные обрабатывали с помощью современного программного обеспечения, что позволяет считать результаты диссертационного исследования достоверными и надежными;

идея создания технологии получения аморфного кремнезема из техногенных отходов базируется как на анализе экспериментальных данных по фторированию минерального сырья, так и на обобщении имеющихся в литературе сведений по фазообразованию в оксидно-фторидных системах и сопоставлении с ними;

использованы результаты оценки термодинамической вероятности в оксидно-фторидных системах и современные методики исследования фазовых превращений, результаты интерполяции кинетических данных по

выщелачиванию кремния при обучении нейронных сетей, данные о физико-химических свойствах аморфного кремнезема и материалов на его основе, согласующиеся с отдельными результатами, представленными ранее в литературе для отличного по составу и свойствам минерального сырья, и дополняющие их;

установлено качественное и количественное соответствие выявленных закономерностей фазообразования в реакциях фторирования низкокремнистых многокомпонентных систем (снижение температур образования, разложения или сублимации комплексных фторометаллатов Al, Fe и Si в присутствии соединений Na, Ca и Mg) с имеющимися в литературе данными;

использованы современные методы анализа физико-химических и структурных свойств продуктов (промежуточных и конечных) и соотнесение результатов, полученных различными методами; показана согласованность фундаментальных положений с основными концепциями физической химии, что позволяет считать полученные результаты достоверными и надежными.

Личный вклад соискателя состоит в постановке цели и задач исследования, выборе объектов, планировании и выполнении экспериментальных работ и большинства аналитических измерений, в интерпретации и математической обработке данных и результатов расчета, обобщении, оформлении и апробации результатов, подготовке публикаций.

В соответствии с **паспортом специальности 1.4.4 Физическая химия** работа направлена на установление последовательности фазовых превращений и изучение физико-химических свойств многокомпонентных систем техногенного происхождения, развитие методов синтеза кремнеземсодержащих соединений при разработке физико-химических основ химических технологий.

Результаты могут быть использованы в учебных курсах и методических разработках по физической химии, материаловедению, методам синтеза и исследования веществ, а также могут представлять интерес для промышленных предприятий при расширении сырьевой базы кремнеземсодержащих материалов, совершенствовании технологических приемов переработки промышленных отходов и увеличении ассортимента производимой кремнеземсодержащей продукции.

В ходе защиты диссертации были высказаны критические замечания и пожелания дальнейшего развития работ практической направленности, особенно, в связи с решением проблем комплексной переработки отходов металлургии черных и цветных металлов.

Соискатель Медянкина И.С. ответила на заданные в ходе заседания вопросы и согласилась с перечисленными замечаниями и предложениями.

Диссертация Медянкиной И.С. представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решены научные задачи в области физической химии, связанные с установлением взаимосвязей между составом систем, способом воздействия на них и свойствами образующихся продуктов на примере многокомпонентных техногенных кремнеземсодержащих отходов металлургии с получением материалов с высокой добавленной стоимостью.

На заседании 24 октября 2024 года диссертационный совет принял решение: присудить Медянкиной И.С. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 7 докторов наук по научной специальности рассматриваемой диссертации (1.4.4. Физическая химия), участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 21, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель
диссертационного совета,
доктор хим. наук, академик РАН



Кожевников Виктор Леонидович

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат хим. наук



Пасечник Лилия Александровна

24.10.2024 г.