

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР



«ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА  
им. Г.К. БОРЕСКОВА

СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»  
(ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН)

Россия, 630090, г. Новосибирск  
просп. Академика Лаврентьева, д.5  
Тел.: (383) 330-67-71; факс: (383) 330-83-56  
E-mail: bic@catalysis.ru; http://catalysis.ru  
ОКПО 03533913; ОГРН 1025403659126;  
ИНН 5408100177; КПП 540801001

« УТВЕРЖДАЮ»

Директор ФИЦ ИК СО РАН

д.х.н. академик РАН Бухтияров В.И.



(30 сентября 2024)

№ 15324/

На №

от

## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе Медянкиной Ирины Сергеевны на тему:  
«Формирование и разделение фаз в оксидно-фторидных кремнийсодержащих системах», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки)

**Актуальность работы.** В результате развития индустриального производства в процесс переработки вовлекается все большее количество минерального сырья, причем качество этого сырья постоянно снижается. К тому же степень их переработки недостаточно высока. Так для производства глинозема направляются сотни миллионов тонн бокситов, при этом большая их часть превращается в отходы – красные шламы (КШ), которые являются загрязнителями окружающей среды. В отвалах Качканарского ГОКа скопилось более 1,5 млрд кремнеземсодержащих тонкоизмельченных отходов. В отсутствие комплексной переработки данных техногенных отходов большие площади земельных угодий становятся загрязненными, создавая опасность сопредельным территориям. Катастрофы, происходящие из-за переполнения полигонов КШ, приводят к потере десятков квадратных километров сельскохозяйственных территорий и являются опасными для жизни.

В настоящей работе представлен результат применения фтораммонийной технологии вскрытия кремнеземсодержащих техногенных отходов с получением смеси простых фторидов, комплексных фторометаллатов и раствора гексафторосиликата аммония, пригодного для получения аморфного кремнезема.

Известно, что в настоящее время его получают в основном из природного минерального сырья.

Комплексная переработка с удалением кремнеземсодержащей составляющей представляет определенные химические трудности, решение которых является актуальной задачей. Кроме того, остается открытым вопрос увеличения номенклатуры конечных продуктов переработки, которые могут быть применены в современных технологиях. Особенно, это актуально в связи с кризисом песка, о котором в 2017 году была опубликована статья в журнале Science (<https://www.science.org/doi/10.1126/science.aao0503>). Рост количества высокотехнологичных производств, базирующихся на использовании высокочистого кремнийсодержащего сырья, требует поиска перспективных источников извлечения кремния и новых методов их переработки.

Таким образом, разработка технологии разделения многокомпонентных силикатных систем, в том числе и промышленных отходов – красных шламов и хвостов мокрой магнитной сепарации с выделением кремнезема/фторидов/фторометаллатов и возвратом в процесс активных реагентов составляют **актуальное и практически важное** направление исследований настоящей работы.

Объектом исследования диссертационной работы являются отходы глиноземного производства и отходы обогащения железной руды, являющиеся перспективными видами техногенного сырья с высоким содержанием оксида кремния. Шламохранилищ и отвалов с каждым годом становится всё больше и необходимо решать проблему их применения, либо утилизации.

**Научная новизна работы.** Изучены реакции взаимодействия гидрофторида аммония с многокомпонентными оксидными системами в составе техногенных отходов.

Замечено, что сублимация  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  при фторировании ХММС, содержащих соединения кальция и магния, начинается уже около  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , что ниже температуры сублимации при фторировании чистого кремнезема ( $320\text{ }^\circ\text{C}$ ). Установлено, что в присутствии в системах щелочного (Na) или щелочноземельного (Ca) оксидов способствует снижению температур синтеза и разложения фторидов алюминия и железа (III) и возгонки фторосиликата аммония.

Снижение температуры ниже  $80\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$  и концентрации реагента менее 30 масс. %  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  замедляет выщелачивание, снижая выход кремния в раствор, вследствие появления плотного слоя нерастворимой оболочки.

Разработаны физико–химические основы извлечения из ХММС не менее 98 %  $\text{SiO}_2$  за 2–3 ч при выщелачивании растворами 20–30 масс. %  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и температуре  $\sim 95\text{ }^\circ\text{C}$ .

Разработаны условия получения аморфного кремнезема с величиной  $S_{\text{уд.пов}}$  не менее  $100\text{ м}^3/\text{г}$  из растворов 5–20 г/л  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  аммиачным гидролизом.

Существенным элементом новизны исследования является использование метода выщелачивания гидрофторидом аммония кремнийсодержащих техногенных отходов, отработка параметров и методов интенсификации с использованием машинного обучения (искусственной нейронной сети).

**Практическая значимость работы.** Разработана технологическая схема комплексной переработки техногенных отходов с получением аморфного кремнезема фторидным методом.

Разработаны условия выщелачивания с помощью раствора БФА  $\geq 90\%$  кремния из хвостов мокрой магнитной сепарации при температуре до  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  и атмосферном давлении за один цикл.

Полученные результаты по применению фтораммонийного способа для разделения компонентов техногенных отходов вносят вклад в развитие методологической базы для переработки широкого спектра силикатных систем. Наиболее важным из полученных результатов является возможность переработки большого объема КШ и освобождения полигонов, где они накапливаются и хранятся.

Помимо чистого кремнезема  $\text{SiO}_2$  предложены различные промышленно значимые продукты, синтезированные на его основе, что, несомненно, ускорит внедрение данной технологии в производство.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 149 страницах машинописного текста, включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, четыре главы, в которых представлены основные результаты и их обсуждение, выводы и список литературы. Работа содержит 77 рисунков и 28 таблиц. Список литературы включает 240 наименований.

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна, практическая значимость работы и основные положения, выносимые на защиту.

**В главе 1**, являющейся литературным обзором, приводятся основные характеристики красных шламов, хвостов мокрой магнитной сепарации, обзор способов их переработки. Рассмотрен фторидный метод вскрытия минерального сырья различного состава. Особое внимание уделено кремнезему, методам его получения и свойствам. Приведен ряд функциональных материалов, которые могут быть получены с использованием аморфного кремнезема.

**Глава 2** посвящена методической части, включая характеристики объекта исследования, установки и оборудование для выполнения эксперимента, описание методики выполнения работ и используемые методы физико-химического анализа.

**Глава 3** посвящена термодинамике реакций фторирования, изучению фторирования простых и сложных оксидов из состава техногенных отходов, определению условий сублимации  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  при спекании, выбору условий выщелачивания, определению кинетических параметров, проведению математического моделирования выщелачивания ХММС и прослежено изменение

состава продуктов разложения кремнефторидного раствора от начальной концентрации, конечного значения рН, продолжительности введения аммиака при гидролизе, времени выдержки золя в растворе и вида перемешивания. Достаточно подробно изложены исследования по выщелачиванию относительно не высокими концентрациями гидрофторида аммония (10 масс. %  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ). В целом в третьей главе очень подробно рассмотрены все стадии от вскрытия сырья до получения чистого  $\text{SiO}_2$  с контролируруемыми текстурными и структурными характеристиками.

В главе 4 представлены составы и изучены основные свойства практически важных кремнеземсодержащих материалов, полученных на основе аморфного кремнезема из техногенных отходов.

В конце диссертации приводятся результаты и обобщенные выводы.

**Достоверность результатов и обоснованность выводов**, полученных автором, не вызывает сомнений. При выполнении исследований соискатель использовал оборудование и методики, соответствующих современному научному уровню. Результаты исследований, основные положения и выводы результатов подтверждается использованием оригинальных методик ведения эксперимента. Основные выводы диссертации обоснованы и логично вытекают из содержания работы.

По структуре и объему работа соответствует требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Диссертация написана научным языком и содержит достаточное количество иллюстраций, позволяющих судить о характере и качестве полученных экспериментальных результатов. В целом представленная работа характеризуется последовательностью изложения и внутренним единством, 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, доложены на конференциях; автореферат соответствует содержанию диссертации.

При ознакомлении с диссертацией Медянкиной И.С. возникли следующие замечания и вопросы:

1. Каким способом это все были получены результаты в Таблице 5? СЭМ, ААС, АЭС или нейтронно-активационным? Это в диссертации не написано.
2. Насколько оправдано однократное выщелачивание при Т:Ж = 1:100? Может быть гораздо лучше получится если провести 2-3 кратное выщелачивание при Т:Ж = 1:10 или 1:30? Думаю, что это помогло бы уменьшить количество выщелачивающего агента и затраты на нагрев.
3. Что такое «обратное распространение ошибки» (52 стр.)?
4. Почему регенерация БФА появляется уже на стадии спекания (стр. 55, рисунок 18)?

5. В таблице 15 (стр. 86) явно не хватает точек в интервале 0-15 минут. Можно ли было остановиться и на 120 минутах т.к. степень выщелачивания уже больше 96 % для 20 и 40 %-ного растворов?
6. В таблице 16 (стр. 91) видно, что в растворе содержится около 2 % никеля (в пересчете на оксид). Сколько никеля будет содержаться в  $\text{SiO}_2$ ? Возможно, при масштабировании технологии потребуются другие конструкционные материалы.
7. Разделение компонентов остатка фторидов практически не изучено (стр 98). Вероятно, не было смысла писать подраздел на 1 страницу.
8. Изредка встречаются неудачные выражения и опечатки, орфографические и пунктуационные ошибки, на стр. 91 рисунок 45 не все пики обозначены, на 125 стр. очень странная нумерация реакций и др. неточности.

Приведенные замечания носят частный уточняющий характер, не снижают научную и практическую ценность и не влияют на общую положительную оценку от диссертационной работы. Несомненным достоинством диссертации является ее комплексный подход, направленный на получение фундаментальных научных результатов в области физической химии, а именно на разработку физико-химических основ селективного выделения аморфного  $\text{SiO}_2$  в реакциях фторирования кремнийсодержащих многокомпонентных систем, в том числе для создания ресурсосберегающих процессов химических технологий. Полученные научные и практические результаты отличаются глубиной исследования и в достаточной степени аргументированы.

С результатами работы следует ознакомить научные коллективы СПбГУ, НИ ТПУ, НИТУ МИСиС, УрФУ им. Б.Н. Ельцина, а также специалистов предприятий ОК «РУСАЛ», АО «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ», АО «Гиредмет» ГНЦ РФ и др. Практический интерес результаты работы могут представлять для предприятий – производителей кремнеземсодержащих отходов и полупродуктов для расширения номенклатуры сырьевых материалов, технологических приемов их переработки и ассортимента производимой кремнеземсодержащей продукции.

### **Заключение**

По актуальности разрабатываемой темы, научной новизне и практической значимости полученных результатов представленная диссертационная работа Медянкиной И.С. «Формирование и разделение фаз в оксидно-фторидных кремнийсодержащих системах» 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 её автор Медянкина Ирина Сергеевна заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв обсуждался и был одобрен на открытом семинаре Отдела каталитических процессов Центра новых химических технологий Института катализа СО РАН» (протокол № 9 от 25.09.2024), присутствовало 15 человек категории научный персонал.

Отзыв составил доцент, к.х.н. Борисов Вадим Андреевич ведущий научный сотрудник Центра новых химических технологий ИК СО РАН.

25 сентября 2024 г.  Борисов В.А.

Борисов Вадим Андреевич – кандидат химических наук (05.17.02 – «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов»), ведущий научный сотрудник отдела каталитических превращений Центра новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал).

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

630, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, д.5.

Телефон: +7 (3812) 67-33-32 E-mail: [bic@catalysis.ru](mailto:bic@catalysis.ru), [direct@ihcp.ru](mailto:direct@ihcp.ru)

<https://catalysis.ru/>

Подпись Борисова В.А. заверяю: \_\_\_\_\_ Ю.В. Дубинин  
Ученый секретарь ФИЦ «ИК им. Г.К. Борескова СО РАН» \_\_\_\_\_

Печать

