

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Щукиной Екатерины Сергеевны

«Исследование и разработка технологии титановых дубителей из сфенового концентрата»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ

Апатит-нефелиновые руды Хибинского месторождения помимо целевых компонентов – апатита и нефелина, содержат и ряд других ценных компонентов, к числу которых относится сфен. В настоящее время в опытно-промышленном масштабе на ОАО «Апатит» нарабатываются партии сфенового концентрата, выпуск которых может быть расширен до 3 тыс. т/год. Сфеновый концентрат может быть переработан на самые разнообразные продукты, которые могут использоваться в различных областях промышленности. Одной из таких областей является кожевенное производство, в котором один из возможных продуктов переработки сфена, а именно, аммоний титанилсульфат может найти применения как дубитель кожи и, хотя бы частично, заменить в этом производстве токсичные соединения хрома(III). В то же время, разработанные к настоящему времени процессы переработки сфенового концентрата не свободны от ряда недостатков. В частности, недостаточно изучены и процессы выделения титана из сульфатных растворов в виде аммоний титанилсульфата, отсутствуют сведения об оптимальном составе дубильных растворов на основе этой соли. В связи с этим тема диссертационной работы Щукиной Е.С., посвященной разработке технологии титановых дубителей из сфенового концентрата, выделенного из отходов обогащения апатитонефелиновых руд Хибинского месторождения, является весьма **актуальной**.

Диссертация объемом 159 с. включает введение, литературный обзор, описание методик проведенных экспериментов, изложение полученных результатов и их обсуждение, общие выводы по работе, список литературы, насчитывающий 127 наименований, и 5 приложений.

Во введении автором обоснованы цель работы и ее актуальность, сформулированы новизна и практическая значимость полученных результатов, а также выносимые на защиту основные положения.

В литературный обзор (глава 1) включены сведения об использовании соединений титана в качестве дубителей кожи, данные о сырьевых источниках титана, причем в соответствии с направленностью настоящей работы особое внимание уделено сфену и известным способам его переработки, рассмотрены вопросы дубления кож с использованием комплексных дубителей, а также описаны способы их получения. Автор весьма добросовестно поработал над изучением и систематизацией литературных данных, поэтому в обзоре нашли отражения основные работы в перечисленных областях.

В методической части (глава 2) приведено описание методик проведения экспериментов, методов анализа растворов и полученных твердых материалов. Использование автором целого арсенала, как классических (титриметрия, потенциометрия, спектрофотометрия в видимой области), так новых современных физико-химических методов исследований (рентгенофлюоресцентный и рентгеноструктурный анализ, ИК- и атомно-абсорбционная спектрометрия, термогравиметрия, электронная сканирующая микроскопия и другие), позволяет считать полученные результаты вполне **достоверными**. О **достоверности** полученных результатов свидетельствует и результаты опытно-промышленных испытаний, которые подтвердили сделанные автором рекомендации.

Далее в диссертации представлены полученные в работе экспериментальные данные, их обсуждение и трактовка.

Сфеновые концентраты, как правило, в тех или иных количествах содержат нефелин. В связи с этим на первом этапе работы (глава 3) автором были проведены предварительные

исследования процессов сернокислотного разложения механических смесей сфенового и нефелинового концентратов с различной долей последнего и выделения кристаллов из получаемых растворов. Зафиксировано отрицательно влияние нефелина на степень выщелачивания титана(IV), что послужило основанием для ограничения допустимого содержания нефелина в сфеновом концентрате, поступающем на переработку. При исследовании процесса выделения из растворов аммония титанилсульфата определена дозировка сульфата аммония, обеспечивающая наиболее полный переход титана в твердую фазу, установлен состав соединений титана(IV), выделяемых в твердую фазу при различных (четырёх) концентрациях серной кислоты в исходных растворах, которые различаются соотношением содержаний серной кислоты и воды. Показано, что, если сернокислые растворы титана(IV) содержат алюминий, то при введении сульфата аммония вместе с аммоний титанилсульфатом в твердую фазу переходит алюминий в виде алюмоаммонийных квасцов. Произведена оценка значений основности выделяемых смешанных кристаллов – показателя, определяющего возможность использования этих соединений в качестве дубителя, в зависимости от кислотности растворов, концентрации в них алюминия и дозировки вводимого сульфата аммония. При поддержании постоянных концентраций титана(IV) и серной кислоты и переменных значений концентраций алюминия и сульфата аммония построена диаграмма в координатах «состав растворов– основность кристаллов», что позволило выявить интервал значений концентраций сульфата аммония и алюминия в растворах, в котором обеспечивается получение смешанных кристаллов требуемой основности. Результаты, полученные в ходе этих исследований, послужили основой для разработки технологии переработки сфенового концентрата на дубители.

Следующий этап работы (главы 4 и 5) посвящен углубленным исследованиям, имеющим технологическую направленность. Предложенная автором принципиальная технология включает проведение операций доводки сфенового концентрата, т. е. очистки от присутствующих в нем посторонних компонентов, измельчения концентрата, разложения его раствором серной кислоты, выделения из растворов аммоний титанилсульфата, содержащего алюминий в виде квасцов, отмывки твердой фазы от маточного раствора насыщенным раствором сульфата аммония. Каждая из этих стадий явилась предметом детальной проработки. Отработан процесс доводки сфенового концентрата путем его обработки разбавленными растворами серной кислоты, причем не обойдена вниманием и возможность применения в этой цели соляной кислоты, при этом зафиксировано изменение морфологии поверхностного слоя сфенового концентрата и увеличение его удельной поверхности. Проведено сравнение трех различных способов измельчения концентрата, Показано, что при увеличении продолжительности измельчения происходит не только повышение доли мелкой фракции и рост удельной поверхности, и повышение содержания в концентрате ОН-групп. Исследовано влияние концентрации серной кислоты и фракционного состава измельченного концентрата на скорость и полноту перехода титана(IV) в жидкую фазу, подтверждено отрицательное влияние присутствующего в концентрате нефелина на степень извлечение титана(IV). Существенное внимание уделено отработке процесса выделения соединений титана из полученных в результате разложения сфеновых концентратов растворов. Выявлена оптимальная дозировка высаливателя – сульфата аммония, способ его введения раствор, оптимальный состав продукционных растворов по титану как с точки зрения полноты выделения титана(IV), так и достижения требуемых значений основности получаемых кристаллов. Особое внимание уделено исследованию свойств растворов, получаемых при растворении выделенных солей: их вязкости, значениям pH, концентрации титана(IV) и алюминия. Определен состав растворов, оптимальный при их применении для дубления кожи. Установлено, что присутствие в растворах алюминия способствует повышению реакционной активности титана(IV) и стабилизации растворов.

Большая часть данных, приведенных не только в главе 3, озаглавленной автором как «Физико-химическое обоснование процессов...», но и в главах 4 и 5, безусловно, являются новыми, и, таким образом, составляет предмет **научной новизны**.

Кратко же сформулировать предмет **научной новизны** работы можно как разработка физико-химических основ технологии переработки сфеновых концентратов, содержащих нефелин, на дубители для кожевенного производства.

Новизну разработанных в ходе выполнения диссертации технических решений подтверждают 2 полученных патента на изобретения.

При разработке технологии сфеновых концентратов на титановые дубители автор диссертации не оставил вне рассмотрения и проблему утилизации образующихся твердых и жидких отходов (глава 6). Переработку твердых отходов предложено вести путем их нейтрализации одним из двух разработанных способов с последующим высушиванием и измельчением полученного осадка, который предлагается для использования в качестве наполнителя при изготовлении шпаклевок, сухих строительных смесей или масляных красок. Жидкие отходы утилизируются путем добавления к ним нефелина и кристаллизации смеси алюмокалиевых и алюмоаммониевых квасцов и последующего доосаждения из маточных растворов титана(IV) путем их нейтрализации раствором аммиака. Маточные растворы после выделения из них титана(IV), содержащие сульфат аммония, предложено направлять на стадию кристаллизации титанисульфата аммония.

Результаты проведенных экспериментов позволило автору разработать аппаратно-технологическую схему процесса получения титаноалюминиевого дубителя из нефелинсодержащего сфенового концентрата и разработать регламент на проведения этого процесса (глава 7), в соответствии с которым были проведены опытно-промышленные технологии на ОПУ «Пигмент» ОАО «Апатит», в ходе которых были достигнуты положительные результаты. При проведении испытаний было переработано 2 т сфенового концентрата, из которого получено 1,5 т дубителя и 0,3 т пигмента-наполнителя.

В приложениях приведены сведения о результатах испытаний, проведенных на нескольких заводах, которые подтвердили возможность применения полученного титаноалюминиевого дубителя в кожевенном производстве, а продуктов переработки твердых отходов производства – в качестве пигмента-наполнителя. Также приведен ориентировочный расчет экономической эффективности разработанной технологии.

Таким образом, **практическая значимость** работы заключается в создании эффективной технологии переработки сфеновых концентратов, содержащих нефелин, на дубители для кожевенного производства, которая предусматривает утилизацию отходов с получением товарных продуктов и полупродуктов, эффективность которой подтверждена результатами ее опытно-промышленной проверки, а также в доказательстве возможности использования произведенных продуктов по целевому назначению.

Сделанные по работе выводы вполне **обоснованы**.

Положения, выносимые на защиту, **соответствуют содержанию диссертации**.

Материалы диссертации соответствуют **специальности 05.17.01**

Автореферат и публикации достаточно **полно отражают содержание диссертации**.

Вместе с тем, по работе имеются следующие **вопросы и замечания**.

1. При исследовании процессов сернокислотного разложения смесей сфенового и нефелинового концентратов использовался сфеновый концентрат с содержанием оксида алюминия (1,06 мас. %), что сопоставимо с количеством оксида алюминия, вводимом в составе нефелинового концентрата (глава 3). Возникает вопрос, учитывалось ли в приведенном в работе значении предельно допустимого содержания нефелина в сфеновом концентрате (2,5 мас. %) количество нефелина, присутствующего в исходном концентрате.
2. Согласно данным, приведенным в табл. 3.2 (стр. 50 диссертации), остаточная концентрация серной кислоты в растворе после разложения сфенового концентрата мало отличается от концентрации серной кислоты в растворе, используемом при разложении, или даже превосходит последнюю (№ 2 и 6). В то же время на стр. 51 указано, что концентрация свободной серной кислоты в растворе после разложения концентратов колеблется в пределах 350–450 г/л.

3. При изложении результатов, полученных при отработке процесса химической доводки сфенового концентрата, отсутствуют сведения о потерях титана в ходе проведения этой операции. Между тем, согласно рис. 4.1 (стр. 67 диссертации), заметная доля титана при обработке концентрата разбавленными растворами серной кислоты оказывается в жидкой фазе.

4. Разработанная технология предусматривает последовательное проведение операций доводки сфенового концентрата, его измельчения и затем разложения растворами серной кислоты. Не правильнее было бы поменять местами последовательность проведения первой и второй из этих операций, т. е. вначале измельчать концентрат, а уже затем проводить его очистку от примесей и в дальнейшем разложение?

5. Автор полагает, что при совместной кристаллизации аммоний титанилсульфата и алюмоаммонийных квасцов вначале образуются алюмоаммонийные квасцы в виде макродисперсных частиц, которые являются матрицей для формирования второй фазы – аммоний титанилсульфата, состоящей из агрегатов наноразмерных частиц (стр. 64 диссертации или стр. 6 автореферата), однако доказательства справедливости этого суждения не приводятся.

6. В текстах диссертации и автореферата встречаются отдельные неточности: на стр. 51 диссертации указано, что приемлемой для сульфатизации следует признать смесь с содержанием нефелина 5–8%, а на стр. 8 автореферата – не более 2,5 мас. %; на стр. 49 диссертации указано, что концентрация серной кислоты в растворе для разложения концентрата составляла 580 г/л, а в заголовке табл. 3.1 – 550 г/л; также имеют место неудачные выражения, например «повышение солевого состава системы» (стр. 53 диссертации, стр. 9 автореферата).

Высказанные замечания не затрагивают существа работы и не снижают ее общую положительную оценку.

Диссертационная работа Шукиной Е.С. является законченной научно-квалификационной работой и по своему содержанию соответствует паспорту специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ.

Считаю, что по своей актуальности, содержанию, широкому кругу охваченных вопросов, глубине проработки, научной новизне и практической значимости рецензируемая работа полностью соответствует всем требованиям п. 7 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор **Шукина Екатерина Сергеевна** заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ.

Д-р. техн. наук, проф., зав. кафедрой
технологии редких элементов и наноматериалов
на их основе СПбГТИ (ТУ)



А.А. Блохин

