

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Комендо И.Ю. «Разработка технологии получения калия дигидрофосфата особой чистоты для лазерной техники», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.01 - Технология неорганических веществ

Учитывая важность практического использования калия дигидрофосфата (KDP) для скоростного роста крупногабаритных монокристаллов, применяющихся в сверхмощных лазерных установках для генерации второй гармоники, является важной задачей очистки KDP от примесей, вызывающих образование дефектов и неоднородностей и влияющих на скорость роста и физико-оптические свойства монокристаллов. Особенно остро эта задача стоит для решения вопроса импортозамещения и отказа от закупки сырья для производства монокристаллов KDP иностранного производства. Поэтому диссертационная работа Комендо И.Ю., направленная на разработку методов очистки KDP от примесей и получения продукта, пригодного для выращивания отечественных монокристаллов для лазерной техники, является актуальной и важной.

Работа состоит из введения, аналитического обзора литературы, характеристики применяемых материалов, методики проведения и анализа эксперимента, результатов исследования и их обсуждения, апробации работы, заключения, выводов и приложения. Общий объем диссертации составляет 159 стр. В работу вошло 33 таблицы, 59 рисунков, 143 литературных источника.

Во введении автор обосновывает актуальность своей работы, формулирует ее цель и задачи, научную новизну и практическую значимость, основные положения, выносимые на защиту, характеризует объект исследования, приводит информацию по методологии и методам исследования, степени достоверности полученных результатов, апробации работы, публикациям, личному вкладу автора, объему и структуре работы, соответствии диссертации паспорту специальности.

В литературном обзоре подробно рассмотрены общие сведения о калия дигидрофосфате, методы получения высокочистых неорганических веществ применительно к калию дигидрофосфату, технологии получения особо чистого KDP и реактивных квалификаций, области применения высокочистого KDP, влияние примесей на рост и свойства монокристаллов KDP для оценки требований к исходному сырью.

В методической части описаны характеристики применяемых материалов, методики проведения анализа и эксперимента, в том числе атомно-эмиссионная спектрометрия, фотоколориметрия, рентгенофазовый анализ, методика синтеза фаз коллектора. Описаны методики исследования процессов очистки калия дигидрофосфата, в том числе кристаллизационный метод, кристаллизация в присутствии комплексонов, соосаждение на коллекторах, ионный обмен.

В первой главе экспериментальной части представлены результаты разработки методики фотометрического определения концентрации железа и хрома в калия дигидрофосфате.

Во второй главе рассмотрены данные по распределению примесей при кристаллизации KDP. В третьей главе исследовано соосаждение микрокомпонентов на коллекторах, причем в качестве последних использованы фосфаты алюминия, кальция, циркония, гидратированные оксиды металлов. Для очистки KDP использованы органические осадители – диэтилдитиокарбамат натрия и купферон. В четвертой главе рассмотрена сорбция примесей на ионообменных смолах. В пятой главе приведены результаты выполненных автором исследований коррозионной стойкости материалов по отношению к раствору KDP, что представляется важным ввиду возможного загрязнения продукта в ходе выполнения технологических операций. В шестой главе приведены результаты исследования процессов микрофльтрации растворов калия дигидрофосфата, что представляется важным ввиду наличия механических примесей в растворах. Также некоторые фосфаты s- и d-металлов малорастворимы в воде и при промышленном способе получения сырьевого калия дигидрофосфата квалификации х.ч. путём нейтрализации ортофосфорной кислоты гидроксидом либо карбонатом калия примеси металлов в нерастворимой форме попадают из исходных соединений в целевой продукт. Автором проведена апробация работы в результате внедрения разработанной технологии на площадке ЗАО «Унихим», рассчитан материальный баланс получения калия дигидрофосфата, оценено качество выпускаемого продукта.

Научная новизна работы определяется следующими положениями:

- получены коэффициенты распределения между кристаллической фазой и маточным раствором для широкого ряда примесей при кристаллизации калия дигидрофосфата в интервале рН 2,1–5,8;

- определены коэффициенты распределения между кристаллической фазой и маточным раствором примесей Fe и Cr при кристаллизации калия дигидрофосфата в присутствии комплексонов различной природы в интервале рН 2,1–5,8;

- найдены закономерности соосаждения ряда примесей на коллекторах гидратированных оксидов и фосфатов металлов, а также органических осадителях – диэтилдитиокарбамате натрия и купфероне;

- установлены регенерирующие агенты для ионитов S984 и S950.

Таким образом, полученные результаты являются новыми, а выводы – обоснованными. Результаты диссертации опубликованы в открытой печати, обсуждались на конференциях. Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертация хорошо оформлена, материал изложен ясно. Достоверность результатов работы подтверждается использованием большого числа экспериментальных методов исследования, результаты которых не вступают в противоречие.

Практическая значимость полученных результатов несомненна. На основании выполненных исследований соискателем разработана и внедрена на предприятии ЗАО «Унихим» технология получения калия дигидрофосфата с концентрацией примесей 3d-металлов и алюминия $\leq 0,05$ ppmw проектной мощностью 10 тонн/год. Из сырья, произведённого по разработанной технологии, выращены крупногабаритные монокристаллы пригодные для использования в сверхмощных лазерных установках.

Работа в целом выполнена на высоком научном уровне, однако, при чтении диссертации возникает ряд вопросов и замечаний.

1. Автор в своей работе использовал ряд эффективных методов очистки KDP от примесей металлов, таких как кристаллизационный метод, в том числе в присутствии комплексонов, соосаждение на коллекторах, ионный обмен. Однако, к сожалению, из программы исследований был исключен такой современный метод как жидкостная экстракция (стр. 20 диссертации).
2. Автор диссертации изучена эффективность очистки калия дигидрофосфата кристаллизацией при различном избытке ионов K^+ и H^+ , которые создавались введением в раствор гидроксида калия и ортофосфорной кислоты. Однако при этом меняется содержание гидроксид- и фосфат-ионов. Поэтому предложенная методика не позволяет выявить в чистом виде влияние ионов K^+ и H^+ (стр. 72 диссертации).
3. К сожалению, автор оставил без объяснения ряд закономерностей, обнаруженных в работе. Например, на стр. 72 и 73 диссертации автор никак не комментирует изменение величины K_s с изменением pH, а также при переходе от одного металла к другому.

С чем связаны особенности изменения величин K_s для железа и хрома при изменении pH (стр. 78-80 диссертации)?

С чем связана большая эффективность использования карбоксилированных аминов по сравнению с фосфор-содержащими комплексонами? (стр. 80 диссертации).

В диссертации не объясняется, с чем связаны отличия по сорбции разных ионов разными ионитами (рис. 45, стр. 102 диссертации, рис. 46 и 47, стр. 103, рис. 48 и 49, стр. 104, рис. 50, стр. 105)?

4. На стр. 72 и 73 диссертации автором дается рекомендация проводить кристаллизацию при pH 5.6-5.8, однако при этих значениях pH наблюдаются большие величины K_s для стронция.
5. Работа Комендо И.Ю. направлена на замещение импортного реактива производства ProChem (США) отечественным калия дигидрофосфатом. Однако для очистки KDP требуются импортные иониты Purolite марок S950 и S984, что снижает значимость полученных результатов (стр. 105 диссертации).

Сделанные замечания не затрагивают основные положения работы и не снижают ее ценности.

Диссертационная работа Комендо И.Ю. представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой разработана технология получения отечественного калия дигидрофосфата особой чистоты для лазерной техники с использованием методов кристаллизации, соосаждения на коллекторах, ионного обмена. Диссертация по своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует п.1 «Производственные процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты» и п.2 «Технологические процессы (химические, физические и механические) изменения состава, состояния, свойств, формы сырья, материала в производстве неорганических продуктов» паспорта специальности 05.17.01–технология неорганических веществ.

Считаю, что по научно-методическому уровню, научной новизне, практической значимости, объёму выполненного эксперимента рассмотренная диссертация отвечает требованиям п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней».

В диссертации решена актуальная научно-техническая задача разработки технологии получения отечественного калия дигидрофосфата особой чистоты для лазерной техники, и её автор Комендо Илья Юрьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидат химических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент
доктор химических наук,
профессор кафедры Химии и технологии редких и рассеянных элементов,
наноразмерных и композиционных материалов имени Большакова К.А.,
Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова

Семенов Сергей Александрович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет»

Почтовый адрес: 119454, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 78.

Телефон: 8(495)246-05-55, доб. 257

E-mail: semenov@mitht.ru

Подпись Семенова С.А. заверяю:

Первый проректор
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»

Прокопов Н.И.

