

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

УТВЕРЖДАЮ:

**ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ
РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И МИНЕРАЛЬНОГО
СЫРЬЯ им. И.В. Тананаева
КОЛЬСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИХТРЭМС КНЦ РАН)**

Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл.
Россия, 184209
Факс (815-55)6-16-58, тел (815-55) 79-5-49, 7-52-95
E-mail office@chemy.kolasc.net.ru
ОКПО 04694169, ИНН 5101100177, ОГРН
1025100508597

Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Института
химии и технологии редких
элементов и минерального сырья
им. И.В.Тананаева Кольского
научного центра РАН,
академик

Исх. № 17542-2115/167 от 27.06.14.

На № _____ от _____



ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН на диссертационную работу Акатьевой Лидии Викторовны на тему «Развитие химико-технологических основ процессов переработки сырья для получения силикатов кальция и композиционных материалов», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.11 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Отзыв подготовлен Герасимовой Лидией Георгиевной, профессором, д.т.н., заведующей сектором функциональных материалов из титансодержащего сырья и техногенных отходов лаборатории химии и технологии сырья тугоплавких редких элементов ИХТРЭМС КНЦ РАН

Актуальность работы: Перспективным направлением развития современных отраслей техники является использование материалов функционального назначения. Масштабы применения таких материалов постоянно растут. Этот факт определяет необходимость проведения углубленных исследований в области их синтеза, что позволит получать материалы с заданными свойствами, обеспечивающими высокое качество производимой с их использованием продукции. Природные силикатные минералы и их синтетические аналоги благодаря своим физическим и физико-химическим свойствам широко используются в различных отраслях промышленности: в металлургии и машиностроении, космической и авиационной технике, строительстве, медицине и

фармакологии. Если говорить о преимуществах тех или других, то следует отдать предпочтение синтетическим материалам, поскольку они более чистые, имеют равномерный состав и размер частиц. Сырьевая база для получения, например, синтетических силикатов кальция обширна по разнообразию, практически не ограничена и представлена доступными минеральными продуктами и техногенными отходами.

Инновационные технологии получения синтетических силикатов кальция, учитывающие специфику исходного сырья, позволяют варьировать в широких пределах свойства целевых продуктов и тем самым обеспечивать высокое качество композиционных материалов различного назначения на основе силикатов кальция. К силикатам кальция для каждой области их использования предъявляются конкретные требования по допустимому содержанию примесей, необходимой структуре, дисперсности, цветности и т.д., поэтому решаемая диссертантом проблема получения синтетических силикатов кальция с заданными характеристиками, безусловно, является актуальной и перспективной.

Обоснованность и достоверность защищаемых положений. Диссертант выносит на защиту ряд новых систематизированных научных положений с разными приёмами их обоснованности (расчёты, эксперименты, создание опытных образцов, объяснение). В целом они конкретные и четкие и по научному содержанию не вызывают сомнений.

Диссертант формулирует **цель работы** как развитие химико-технологических основ процессов получения из исходного сырья различного состава синтетических силикатов кальция и функциональных материалов на их основе, а также изучение физико-химических и технических свойств синтезированных продуктов. Это потребовало решения достаточно разнообразных задач, связанных с разработкой методологических принципов переработки исходного сырья и получения различных материалов; создания базы данных и программного обеспечения для разработки схем переработки сырья; изучение свойств синтезированных материалов для обоснования областей их применения.

Выявленные автором закономерности позволили получить следующие наиболее существенные, по нашему мнению, результаты, определяющие **научную новизну диссертационной работы**:

Сформулированы закономерности влияния характеристик сырья на состав и свойства получаемых силикатов кальция. Установлено, что генезис минерального сырья и природа техногенного сырья определяют их минералогический, фазовый, химический состав, дисперсность а, соответственно, их реакционную активность и способы переработки.

В развитие физико-химического анализа как методологической основы материаловедения предложена семизвенная система «сырьё–технология–состав–структура–дисперсность–свойство–применение», устанавливающая взаимосвязь отдельных стадий, характеристик исходных, промежуточных и конечных продуктов для процессов переработки различного кальция и кремния содержащего

сырья и получения материалов различного назначения, в зависимости от состава, морфологии и дисперсности частиц.

Установлено, что введение при синтезе силикатов кальция из водорастворимого сырья добавки органических соединений, в частности солей четвертичных аммониевых оснований, оказывают существенное влияние на морфологию и размер частиц промежуточной гидросиликатно-кальциевой фазы (за счет блокирования процессов агрегации первичных частиц), что позволяет получать продукты в виде наноразмерных порошков.

Впервые показано, что для получения гидросиликатов кальция с нановолокнистой структурой частиц перспективным является гидротермально-микроволновой синтез при температуре 200-220°C. На основе данных, полученных при изучении процесса, протекающего в жидкофазной системе $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$, разработан способ получения гидросиликатов кальция с игольчатой структурой, характеризующийся соотношением длины к диаметру кристаллов более, чем 100 к 1.

Определены основные закономерности синтеза длинноцепочечных крупнокристаллических гидросиликатов кальция из фосфогипса и кремнийсодержащего продукта (силикат-глыбы) в гидротермально-микроволновых условиях; исследованы морфологические особенности, химический и фазовый состав синтезированных образцов.

Практическая значимость работы подтверждается созданием базы данных, включающей информацию: о видах сырья, его происхождении, свойствах и реакционной способности; о методах получения силикатов кальция и технологических операциях для реализации каждого метода; о функциональных свойствах готового продукта, определяемых технологией синтеза; о возможных областях применения силикатов кальция с учётом их свойств. Разработано программное обеспечение, позволяющее моделировать процессы получения силикатов кальция из конкретных видов кальций- и кремнийсодержащего сырья.

С использованием достаточно распространенных и доступных структурирующих добавок получены слабоагрегированные нанопорошки гидросиликатов кальция с размерами частиц, изменяющемся в диапазоне от 30 до 50 нм и обладающих высокой реакционной способностью, что обеспечивает эффективность их использования в процессах сорбции и при получении композиционных пигментных наполнителей оболочкового строения.

Разработаны технологические схемы получения композиционных наноматериалов на основе синтетических силикатов кальция. В частности, на основе наноразмерного мезопористого синтетического ксонотлита разработан способ получения оксидного алюмокобальтового пигмента синего цвета и способ получения белого титансодержащего пигмента, для керамических изделий. Предложен способ получения порошковых гибридных люминесцентных материалов на основе модифицированных ионами Eu^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} и Er^{3+} силикатов кальция; полученные продукты характеризуются высокой интенсивностью

свечения в синей и красной областях спектра. Способ получения оксидного алюмокобальтового пигмента защищён патентом РФ.

Разработана рецептура водно-дисперсионной акриловой краски с применением оболочкового титансодержащего пигмента. Отмечено, что лакокрасочные покрытия характеризуются высокой адгезией к подложке, белизной, эластичностью, устойчивостью к загрязнениям, водостойкостью, что позволяет использовать их для наружной и внутренней окраски зданий и сооружений по пористым строительным материалам.

Результаты диссертационной работы нашли практическое применение в учебном процессе для студентов Егорьевского технологического института (филиала) МГТУ «Станкин» в курсах лекций по дисциплинам «Спецглавы прикладной химии», «Экологически чистые и ресурсосберегающие технологии», «Моделирование экологических процессов и систем».

Особую ценность работе придает наличие всех необходимых условий для реализации на практике результатов проведенных диссертантом исследований. При этом впервые показана возможность применения компьютерного моделирования для создания рациональной технологической схемы переработки различного сырья в синтетические силикаты кальция и материалы на их основе. Автором создана интерактивная база данных с возможностями её пополнения и обновления по получению и применению синтетических силикатов кальция.

Оценка содержания диссертации. Диссертация состоит из общего введения, пяти глав, выводов по главам 1,2, 4, 5, списка литературы, содержащей 415 источников, и приложений. Основные результаты работы сформулированы в общих выводах

Диссертация написана в едином стиле хорошим литературным языком. Обращение к первоисточникам позволяет убедиться, что рассматриваемая диссертация написана Л.В Акатьевой единолично, что все защищаемые положения полностью опубликованы в журналах из списка ВАК и что ссылки на результаты совместных исследований выполнены корректно. Диссертация и автореферат достаточно иллюстрированы, фотографии и графики продуманы и лаконичны, таблицы уместны и информативны.

Диссертация представляет собой логически завершенную работу с четко сформулированными целями и задачами, описанием способов их реализации и выводами. По материалам диссертации опубликовано 38 печатных работ, в том числе 2 монографии, 12 статей в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, и международных научных журналах, получен 1 патент. Результаты работы доложены и обсуждены на представительных международных и российских конференциях, опубликовано 23 тезиса докладов. Это свидетельствует о высоком уровне входящих в диссертацию результатов исследований, проведенных автором.

Оформление диссертации и автореферата. В диссертации автор достаточно объемно отражает вклад других исследователей по теме, соприкасающейся с темой диссертации. Подтверждением этого служит список

литературы, включающий в себя 452 наименования источников информации. Язык автореферата и диссертации отражает умение автора структурно-содержательно описать полученные результаты, сформулировать выводы и показать результативность проведенного исследования.

Применение результатов, изложенных в диссертации, целесообразно использовать при подготовке студентов и аспирантов по специальностям «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов», «Геоэкология», а также в научно-образовательных организациях, научных лабораториях и учреждениях, промышленных предприятиях, занимающихся вопросами подготовки и переработки сырья, исследованиями при проведении синтеза функциональных материалов и использованием их в различных областях промышленности, в частности, в ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова», ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», ФГБОУ ВПО «Егорьевский технологический институт (филиал) МГТУ «Станкин»», ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технический институт (Технический университет)», ФГБОУ ВПО «Томском государственном университете», ФГБОУ ВПО Национальном минерально-сырьевом университете «Горный», ФБГУН «Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН», в ФБГУН «Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН», ФБГУН «Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН», ФБГУН «Институте химии твёрдого тела и переработки минерального сырья СО РАН», ФБГУН «Институте химии ДВО РАН», ФГУП «ЦНИИГЕОЛНЕРУД» (г. Казань) и в других организациях.

Детально ознакомившись с диссертацией Л.В. Акатьевой, её авторефератом и рядом публикаций автора из представленного в работе списка мы можем заключить, что:

- 1 - полученные результаты полностью соответствуют поставленной цели;
- 2 - содержание автореферата соответствует содержанию диссертации;
- 3 - содержание диссертации соответствует содержанию опубликованных работ;
- 4 - диссертационная работа соответствует паспорту специальности 05.17.11 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

По работе имеются следующие замечания:

1. Перечень положений выносимых на защиту большой и, на наш взгляд, мог быть короче за счет исключения п.1 (этот пункт обосновывает постановку цели после обсуждения имеющихся литературных источников) и объединения п.п. 9 и 10 (в диссертации наглядного материала, касающихся этих положений, немного).
2. В некоторых пунктах научной новизны нет конкретных данных (оптимальные параметры процесса, лучшие, чем в известных источниках, показатели свойств, новые составы), обосновывающих преимущества получаемых промежуточных и конечных продуктов.

3. На наш взгляд, несколько жаргонно («ненаучно») определяется объект исследования «семизвенная формула «сырьё–технология–состав–структура–дисперсность–свойство–применение» взаимосвязи ...». Лучше отражала бы суть вопроса, следующая редакция: «семизвенная система «сырьё–технология–состав–структура–дисперсность–свойство–применени», устанавливающая взаимосвязь отдельных стадий, характеристик исходных, промежуточных и конечных продуктов»...
4. Нет данных свидетельствующих об оболочковом строении пигментов (например, снимки на просвечивающем электронном микроскопе). Возможно, что это просто композиции, в которых кобальтовый и титановый компоненты равномерно распределены по объёму реакционно активного носителя (в результате абсорбции).
5. Диссертант достаточно часто говорит о морфологии частиц гидросиликата кальция, силиката кальция, композиционных пигментов, хотя характеристик их поверхностных свойств (показатели удельной поверхности, объём пор, размер пор и т.д.) не приводит.
6. На наш взгляд, нельзя говорит о том, что разработан способ получения акриловой краски на основе разработанных пигментов. Как видно из приведенной в диссертации рецептуры – основные её компоненты традиционные (связующее, диспергатор, загуститель, антисептик и т.д.). Можно лишь говорить о новой рецептуре - выборе соотношения между известным пигментом – диоксид титана марки рутил, наполнителем и опытным композиционным пигменте.
7. При проведении работы диссертантом получено большое количество конечных продуктов, которые рекомендованы и для получения керамики и люминесцентных материалов и пигментов, а на их основе лакокрасочных дисперсий. Однако нет ни одного акта испытаний их в специализированных организациях.
8. Хотелось бы видеть таблицу с характеристикой основных продуктов, и указанием степени их подготовленности к реализации.
9. В работе приведено значительное количество технологических схем. Было бы неплохо привести ориентировочную экономическую оценку наиболее «продвинутой» технологии.
10. В тексте автореферата и диссертации имеются опечатки (стр.10 автореферата вместо 100 к 1 и далее, написано 10 к 1) и редакционные неточности, например на стр. 32, рис.1 8 – в названии степень завершенности сорбции, а почему не степень извлечения катионов из растворов сорбата.

Приведенные замечания являются дискуссионными и не снижают высокой значимости выполненных исследований.

В целом, мы полагаем, что в диссертации Л.В. Акатъевой **успешно решена крупная научно-техническая проблема**, связанная с разработкой физико-химических и технологических основ синтеза процессов переработки сырья и

получения силикатов кальция и композиционных материалов для различных областей применения. Найденные автором решения применимы для более широкого использования на практике. Внедрение результатов диссертационной работы Л.В. Акатъевой внесет значительный вклад в развитие соответствующих отраслей промышленности, влияющих на общее развитие промышленности. Всё вышеизложенное позволяет нам с уверенностью заключить, что **рассматриваемая работа соответствует критериям, установленным в Положении о порядке присуждения ученых степеней, утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации от 30 января 2002 г. № 74 (в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 20 июня 2011 г. № 475), а Л.В. Акатъева достойна присвоения учёной степени доктора технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.**

Отзыв предварительно рассмотрен на основании заключения расширенного заседания лаборатории минерального сырья и силикатного синтеза и сектора функциональных материалов из титансодержащего сырья и техногенных отходов, а также на заседании Ученого совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН (протокол № 4 от 27.06.14.).

Заведующая сектором функциональных материалов
из титансодержащего сырья и техногенных отходов
лаборатории химии и технологии сырья
тугоплавких редких элементов ИХТРЭМС КНЦ РАН,

профессор, д.т.н.

Адрес: 184209, Мурманская обл., г. Апатиты, Академгородок, д. 26 а

Тел.: (81555) 79-100.

Факс: (81555) 61-658, 76-425.

Почта: gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

Л.Г. Герасимова

