

**Отзыв официального оппонента
на диссертационную работу Акатьевой Лидии Викторовны «Развитие
химико-технологических основ процессов переработки сырья для
получения силикатов кальция и композиционных материалов»
представленной на соискание учёной степени доктора технических наук
по специальности 05.17.11- Технология силикатов и тугоплавких
неметаллических материалов**

Ещё в конце 80-х гг. прошлого столетия, перед развалом СССР, существовала программа ГКНТ СМ СССР о рациональном использовании минерального сырья, предусматривающая разработку научных основ и технологических процессов комплексной переработки кремний- и кальцийсодержащих отходов горно-металлургических и химических производств с получением различных материалов. Создание технологических комплексов позволило бы решить не только экономические, но и экологические проблемы многих регионов, где на действующих предприятиях в хвостохранилищах накоплено сотни миллионов тонн отходов. За последние 20–25 лет ситуация с комплексной переработкой минерального сырья, тем более с переработкой техногенных месторождений, не изменилась в лучшую сторону. В связи с закрытием многих промышленных предприятий появилась новая проблема – социальная.

В отходах горнорудных и химических производств основную массу составляют соединения кремния и кальция, если не учитывать того, что в некоторых техногенных месторождениях присутствуют редкие, очень нужные для промышленности химические элементы, которые необходимо извлекать, но они в общей массе отходов составляют десятые и сотые доли процента. Как показал анализ литературных и патентных данных, выполненных автором диссертационной работы, особое внимание следует уделить решению проблемы получения и применения силикатов и гидросиликатов кальция. Это связано с тем, что подобным материалам зачастую присущи уникальные функциональные свойства, а области их использования очень разнообразны. Как отмечает автор работы, большим спросом пользуются синтетические силикаты кальция с заданными свойствами, имеющих определённый состав и

структуру. Из обширного класса силикатов кальция особый интерес представляют силикаты кальция со стехиометрическим соотношением CaO к SiO_2 , равным единице, к которым относится волластонит, области применения и уникальные свойства которого наглядно представлены в работе и, что особенно важно, при разработке соответствующих технологий производства, возможно, получать материалы на его основе с различными свойствами. Сырьевой базой для такого класса веществ являются минеральное сырьё и техногенные отходы, объёмы которых ежегодно пополняются на сотни миллионов тонн.

Несмотря на уникальные физико-химические свойства синтетических силикатов кальция, их производство в РФ практически отсутствует. Это, в первую очередь, связано с тем, что не разработаны физико-химические и технологические основы их производства из имеющихся в наличии разнообразных сырьевых источников. Поэтому автором и выбрана для решения актуальная проблема получения синтетических силикатов с заданными свойствами. В работе поставлена цель, заключающаяся в установлении химико-технологических принципов получения синтетических силикатов кальция; исследовании влияния состава, характеристик исходного сырья на технологию его переработки и физико-химические, технологические свойства целевых продуктов. Для достижения цели, сформулированной в диссертационной работе, автором поставлен ряд задач, которые необходимо решить (стр. 9). Эти задачи логично следуют из глубокого анализа литературных и патентных данных, современного состояния технологических методов получения тонкодисперсных и наноразмерных порошков различного назначения. Одной из важнейших решаемых задач является установление взаимосвязи состава, структуры, свойств исходного сырья и технологии его переработки со свойствами и областями применения полученных материалов. Кроме того, автором в перечень решаемых задач включены результаты, связанные с созданием базы данных по сырьевым источникам, необходимым для производства синтетических силикатов кальция.

В качестве объектов, которые использовал автор для решения поставленных задач, были использованы как техногенные отходы (фосфогипс, кремнегель и др.), так и природное сырьё – мел, диатомит и многие продукты химического производства (силикат-глыба, растворимые соли кальция, тетраэтоксилан и др.), из которых химическими методами были получены синтетические силикаты кальция. Следует отметить значительный набор методов, используемых автором при синтезе силикатов: твёрдофазный, гидротермальный, золь-гель метод, темплатный синтез и синтез в микроэмульсиях. Композиционные материалы на основе силикатов кальция были получены с использованием сорбционного и экстракционно-пиролитического методов.

Результаты выполненных автором исследований изложены в диссертационной работе, состоящей из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 328 страницах текста, включает 77 рисунков, 25 таблиц, 452 наименования цитируемой литературы. Приложения представлены на 29 страницах, включают 13 таблиц, принципиальные технологические схемы.

В первой главе дан обстоятельный обзор по существующим технологиям получения силикатов, их свойствам и областям применения. Эта глава очень информативна, но вызывает некоторое затруднение в определении временного фактора, т.е. что было сделано другими авторами до работ, выполненных автором диссертации. У меня сложилось хорошее представление о том, что до работ Акатьевой Лидии Викторовны с соавторами хотя и было сделано значительное число работ по синтезу и исследованию функциональных свойств силикатов кальция, но наиболее интересные методы синтеза, новые функциональные свойства силикатов кальция, особенно наноразмерных порошков и композиций, синтезированных автором, описаны впервые.

Во второй главе дано обоснование семизвенной методологической схемы процессов переработки природного и техногенного сырья с получением

материалов различного назначения, дан её анализ с учётом взаимосвязи свойств получаемых силикатных материалов с составом, структурой исходных компонентов. Описаны области применения силикатов различной дисперсности в различных средах. Рассмотрены высокотемпературные процессы синтеза силикатов кальция (волластонита) из природного сырья – диатомита и мела, исследованы гидротермальные процессы переработки фосфогипса и кремнегеля, получены силикаты кальция из водорастворимых соединений кальция и кремния. В зависимости от морфологии и дисперсности силикатов определены области их использования в качестве армирующего материала, сорбентов, пигментов, твёрдых экстрагентов, гибридных люминофоров и др. В большинстве работ по синтезу волластонита речь идёт о мелкодисперсном (коротковолокнистом) материале, но для многих материалов, где необходима высокая прочность, необходим игольчатый волластонит.

В разделе 2.2 дано краткое описание метода компьютерного моделирования технологии получения силикатов из различных компонентов. При анализе приведённых в работе данных по составам и режимам синтеза силикатов кальция, по описанным принципиальным технологическим схемам, даже без этого раздела складывается вполне конкретное, однозначное представление о технологии получения силикатов с определёнными свойствами, поэтому я считаю, что автору не стоило в таком объёме приводить информацию по компьютерному моделированию технологических процессов.

Третья глава посвящена описанию методик проведения экспериментов, методов получения силикатов кальция. Описаны микроэмульсионный способ синтеза тонкодисперсных порошков гидросиликата кальция с использованием раствора соли четвертичного аммониевого основания (хлорид метилтриоктиламмония в *n*-гексане), золь-гель метод с добавлением силоксан-акрилатной эмульсии, метод осаждения из водных растворов солей кальция и силиката натрия различных концентраций. Приведены режимы

автоклавного синтеза длиноволокнистой структуры волластонита в щёлочной среде при температуре 220 °С.

При получении силикатов кальция из водных растворов удаление из продуктов реакции примесных фаз карбоната и гидроксида кальция автором выполнено путём обработки полученного осадка 0,05 М раствором азотной кислоты в течение 3 мин, но не приведено их содержание до и после обработки. Описана методика получения титановых пигментов на основе силикатов кальция с использованием стирол-акриловой дисперсии золь-гель методом с последующей пропиткой гидросиликата кальция каприлатом титана. Если учесть объёмы использования диоксида титана в качестве пигмента, то предлагаемый композиционный материал может составить конкуренцию, если по себестоимости будет сравним с диоксидом титана. Предлагаемая автором технология позволила бы сэкономить значительные объёмы титана.

Что касается раздела 3.4. «Описание принципов работы веб-приложения и алгоритм разработки программного обеспечения», то его можно было бы не приводить в диссертационной работе без ущерба целостности и логичности представленных в работе результатов проведённых исследований. Описанные автором разработанные технологические схемы и режимы процессов позволяют сделать однозначные выводы об их работоспособности.

В четвёртой главе представлены результаты исследования процессов получения наноразмерных и длиноволокнистых силикатов кальция, экспериментальные данные переработки техногенного сырья, содержащего фосфогипс, и продукта химической промышленности – силикат-глыбы. Исследованы процессы формирования нанодисперсной фазы гидросиликата кальция при температурах до 35°С из водных растворов соединений кальция и кремния при мольном соотношении оксида кальция и диоксида кремния, равном единице. Установлено, что при снижении температуры уменьшается размер наночастиц силиката. При гидротермальном синтезе гидросиликатов и силикатов кальция из фосфогипса и кремнегеля в присутствии

структурирующих добавок (соли четвертичного аммониевого основания, ионогенного ПАВ «Альфанокс АФК-10К», водной эмульсии силоксан-акрилатного сополимера марки КЭ 13-36, водной стирол-акриловой дисперсии НОВОПОЛ марок 001, 110, 118), которые являются блокираторами роста кристаллов силиката кальция из раствора, изучено их влияние на размер частиц, пористость силикатов.

Автором разработан технологический процесс получения гидросиликатов кальция определённой дисперсности из микроэмульсии, содержащей соль ЧАО, в водных растворах хлорида кальция и жидкого стекла. При использовании золь-гель метода получения силикатов из кремнийорганических соединений (тетраэтоксисилана) и соли кальция органической кислоты установлено, что эффективное применение структурообразующих добавок (темплатов) тем эффективнее, чем ниже скорость гидролиза исходных компонентов реакции. Для снижения скорости гидролиза предлагается использовать раствор этилового спирта (70 и 96 мас.%), а в качестве темплата – бромид цетилтриметиламмония. Разработан способ получения гидросиликатов кальция с размером частиц 30 – 50 нм.

Особый интерес представляет получение силикатов кальция с длинноволокнистой структурой частиц с соотношением длины к диаметру частиц 10:1 и более. Этой методике получения силикатов посвящён раздел 4.2. Автором обоснован двухстадийный метод синтеза таких силикатов. На первом этапе получают порошок гидросиликата кальция с размером частиц в пределах 30 нм, а вторая стадия включает выдержку порошка в растворе КОН (4 %) при Т:Ж, равном 1:20, и температуре 220 °С в течение 2 часов. Получены игольчатые кристаллы с отношением длины к диаметру 100:1 и более. Как указано в работе, после автоклавной обработки в пробах содержится до 30 % аморфной фазы. С чем это связано? Недостаточное время выдержки или необходимо повысить температуру? Имеются ли данные по химическому составу аморфной фазы?

В разделе 4.3 при рассмотрении уравнений, описывающих растворение натриевой силикат-глыбы в воде (уравнение (4.1) и образование гидросиликатов кальция (уравнение (4.3), следовало бы расписать их с учётом законов сохранения заряда и массы. В этом же разделе представлены интересные данные по получению волокнистой структуры гидросиликатов при автоклавном синтезе с микроволновым нагревом и с наличием в пробах единичных крупных кристаллов с соотношением длины к диаметру более 200. Хотелось бы знать – почему такие кристаллы единичные, и какой их химический состав?

Из представленных в четвёртой главе результатов исследований автора следует, что все они явились научной основой разработанных технологических схем получения силикатов кальция из техногенного и природного сырья, созданы промышленные участки получения мелкодисперсного волластонита из фосфогипса и кремнегеля до 200т в год. Всё это подтверждает качество, достоверность и обоснованность научных результатов, а также востребованность полученных продуктов синтеза.

Пятая глава названа автором «Применение силикатов кальция и функциональных материалов на их основе», но, как следует из представленных результатов, эта глава содержит данные о проведённых исследованиях сорбционных свойств гидросиликатов кальция по отношению к катионам тяжёлых металлов, особенно к катионам редкоземельных элементов. Детально исследованы сорбционные свойства продуктов гидротермального синтеза силикатов кальция из техногенных отходов (фосфогипса и кремнегеля) и высокотемпературного синтеза из минерального сырья (диатомита и мела). Исследовано влияние концентрации солей четвертичных аммониевых оснований и температуры обработки полученных продуктов синтеза на удельную поверхность образцов ксонотлита, синтезированных из фосфогипса и кремнегеля. Установлено, что гидратированные формы силиката кальция имеют большую сорбционную ёмкость к ионам тяжёлых металлов, по сравнению с обезвоженными. В

водных растворах солей РЗЭ с увеличением их концентрации кислотность раствора увеличивается, а в сорбционных системах с силикатами кальция, в зависимости от соотношения Т:Ж, рН раствора может иметь значение более 7, и в этом случае, как утверждает автор, необходимо учитывать образование гидроксидов РЗЭ, а в кислых растворах возможно частичное растворение силикатов кальция, и это должно привести к изменению величины ионообменной сорбционной ёмкости сорбента. По-видимому, с этим и связано различное соотношение концентраций ионов кальция и ионов РЗЭ в растворах после сорбции для образцов № 1, № 2 и № 3 (таблица 8)?

В разделе 5.2 дан обзор по применению люминесцентных материалов на основе силикатных люминофоров, которые отличаются высокими функциональными свойствами. Отмечается, что существует проблема получения люминесцентных материалов с высокой эффективностью, и для решения этой задачи весьма эффективными могут оказаться такие методы, как золь-гель и экстракционно-пиролитический. В качестве основы люминесцентных материалов автором были синтезированы наноразмерные порошки гидросиликатов кальция (с размером частиц до 50 нм), следующим технологическим этапом проведено их активирование редкоземельными элементами с последующим отжигом на воздухе при температурах от 700 до 1000 °С в течение нескольких часов.

Эффективным оказался разработанный автором метод получения люминофоров с использованием в технологической схеме процессов сорбции ионов лантаноидов (III) из нитратных растворов (0,01М) гидросиликатом кальция с наноразмерными частицами. Проведено исследование полученных люминофоров. Определены химический, фазовый состав, морфология частиц и люминесцентные свойства, проведён сравнительный анализ люминофоров, полученных как с использованием экстракционно-пиролитического метода, так и сорбционных процессов. В диссертационной работе дана ссылка [373], где указано, что эффективность люминесценции люминофоров существенно снижается при уменьшении размера частиц. В связи с этим в приведённом на

стр. 223 температурном диапазоне обжига прекурсоров (700...1050°C) в течение 2 ч, следовало бы указать, какая температура обжига является оптимальной? Зависит ли эффективность люминесценции от времени обжига?

Для термостойких красок, эмалей, фарфора, для крашения синтетических волокон, резины, пластмасс автором предложены химически- и атмосферостойкие пигменты. Разработана принципиальная технологическая схема процесса получения ультрадисперсного алюмокобальтоксидного пигмента на основе мезапористого ксонотлита с применением золь-гель и экстракционно-пиролитического методов, что позволило автору обосновать получение экологически безопасных, интенсивно окрашенных, термостойких пигментов с высокими функциональными свойствами.

В разделе 5.3.2 описана принципиальная технологическая схема получения оболочкового пигмента на основе синтетического волластонита с применением экстракционно-пиролитического метода. Полученные пигменты имеют высокие показатели по укрывистости и белизне. Следует отметить, что в полученном материале содержится всего 5–6 % диоксида титана. При соответствующих экономических показателях такие пигменты могут составить конкуренцию диоксиду титана. Представляют практический интерес и результаты исследований по получению водно-дисперсионных акриловых красок на основе гидросиликатов кальция и оболочкового титанового пигмента. Разработанные автором технологии в основном позволяют получать наноразмерные порошки различного функционального назначения, но для некоторых областей использования рассматриваемых материалов необходимо их иметь в виде гранул определённого размера, но при этом их свойства не должны значительно изменяться в худшую сторону. Всё это и предопределило проведение исследований по оптимизации состава шихты, режимов термической обработки и свойств гранулированного материала. Автором диссертационной работы установлено, что наиболее оптимальным соотношением компонентов при получении гранул из наноразмерного волластонита является шихта, состоящая из 80 %

волластонита, не более 5 % (масс.) кальцинированной соды или хлорида натрия, так как при большем содержании уменьшается удельная поверхность и ухудшаются сорбционные свойства силиката. Введение каолина до 20 % улучшает гранулообразование. Показано, что введение в шихту активированного угля 3–5 % снижает температуру её обжига на 180 °С без потери прочности и увеличивает на порядок сорбционную ёмкость, но не указано к каким ионам. При формировании гранул были использованы и ПАВ в пределах тысячных долей процента. Конечным результатом исследования в этом направлении явилась экспериментально обоснованная технологическая схема гранулирования синтетического волластонита. С выводами к главе 5, приведённых на стр. 257, согласен, так как они логично следуют из представленных в главе результатов исследования.

На стр.258–260 приведены общие выводы по работе, содержащие восемь пунктов. Все они обоснованы экспериментально, достоверность представленных результатов не вызывает никаких сомнений. Выводы вполне отражают новизну диссертационной работы, многие из них касаются уникальных свойств впервые полученных веществ и материалов. Разработанные технологии реализованы в укрупнённых вариантах.

Положения, выносимые на защиту, включают 11 пунктов (стр. 10–11), но пункты 1 и 3 можно было бы не выносить на защиту, что никаким образом не снижает высокого качества и большого объёма выполненных исследований. И диссертация, и автореферат, который адекватно отражает основное содержание диссертационной работы, изложены логично, убедительно, читаются легко, и после ознакомления с работой остаётся приятное чувство ознакомления с новыми материалами и методами их получения. Некоторые замечания, сделанные при ознакомлении с работой, не ставят под сомнение ни её высокое качество, ни её высокую научную и прикладную значимость. Некоторые замечания скорее имеют формат вопросов, которые могут быть предметом дискуссии. Представленные результаты, несомненно, являются новыми. Полученные научные результаты, обоснованные принципиально

новые технологические решения – это большой вклад в разработку физико-химических и технологических основ синтеза силикатов кальция и композиционных материалов с заданными функциональными свойствами из минерального и техногенного сырья.

Диссертация отвечает всем критериям, предъявляемым к работам на соискание учёной степени доктора технических наук, соответствует требованиям пункта 9 положения о порядке присуждения учёных степеней (Постановление правительства РФ от 24.09.13 № 842), а её автор, Акатьева Лидия Викторовна, несомненно заслуживает присуждения учёной степени доктора технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Заведующий лабораторией защитных
покрытий и морской коррозии
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института химии Дальневосточного
отделения Российской Академии наук
доктор технических наук, профессор,
заслуженный деятель науки РФ



Гордиенко П.С.

690022 г. Владивосток, проспект 100-лет Владивостоку , 159
Тел.: 8 914 703 77 89 e-mail: pavel.gordienko@mail.ru

Подпись Гордиенко П.С. заверяю

Ученый секретарь ИХ ДВО РАН

к.х.н.



Маринин Д.В.