

В Диссертационный совет Д 002.060.04
на базе Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора технических наук, профессора
Макарова Николая Александровича
на диссертационную работу Акатьевой Лидии Викторовны
«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

1. Актуальность темы диссертации и ее значимость для экономики Российской Федерации

Концепции преобразования промышленности РФ предполагают создание технологий принципиально новых материалов, обеспечивающих развитие различных секторов экономики. Последнее в полной мере относится к керамике, металлам, полимерам, стеклу, а также затрагивает композиционные материалы, создание которых принципиально возможно на их основе.

Проблемы синтеза силикатов и гидросиликатов кальция в настоящее время привлекают серьезное внимание как ученых, так и технологов. Последнее объясняется тем, что силикаты кальция различного состава и структуры, вследствие уникальных физико-химических свойств, нашли широкое применение в строительстве, резинотехнической, химической, целлюлозно-бумажной промышленности, при производстве конструкционных и композиционных тугоплавких неметаллических материалов.

Особый интерес представляют силикаты кальция со стехиометрическим соотношением CaO к SiO_2 в частности, волластонит. Волластонит обладает высокой химической стойкостью, особыми диэлектрическими свойствами и низкой теплопроводностью, экологической безопасностью. Он зарекомендовал себя как перспективный материал металлургии и машиностроения, космической и авиационной технике, строительстве, медицине.

Синтетические силикаты кальция, в отличие от природных, однородны по составу и строению, содержат минимум примесей, характеризуются размером частиц вплоть до тысячных долей микрона, поэтому имеют более широкое практическое применение. Новые технологии получения силикатов кальция позволяют варьировать в широких пределах

свойства целевых продуктов, и тем самым обеспечивают максимальное соответствие требованиям для конкретного направления использования. Сырьевая база для получения синтетических силикатов кальция практически не ограничена, поскольку кальций- и кремнийсодержащие вещества содержатся как в техногенных отходах, так и природных образованиях.

В мире ежегодно образуется более 25 млрд. т твердых промышленных отходов. Из этого количества почти третья часть приходится на Россию. Это, в основном, некондиционные полезные ископаемые, вскрышные и вмещающие породы, отходы обогатительного, химического и металлургического производств, энергетического хозяйства. Таким образом, в случае промышленного производства силикатов кальция из техногенного или вторичного кальций- и кремнийсодержащего сырья возможно сокращение количества промышленных отходов ряда производств.

Технология добычи и обогащения; структура, свойства, а отсюда и области применения природных силикатов кальция широко известны. Что касается синтетических силикатов, то, несмотря на многочисленность способов получения силикатов кальция, проблема разработки новых и модернизации уже известных способов синтеза волластонита продолжает оставаться актуальной. Многообразие химического состава кальций- и кремнийсодержащего сырья диктует необходимость отработки режимов синтеза в каждом конкретном случае. Известные способы синтеза характеризуются недостатками (многостадийность, продолжительность синтеза, высокие энергозатраты, применение труднодоступных или дорогостоящих реагентов, низкая степень однородности гранулометрического состава и т.д.), которые требуют устранения при организации опытного и, тем более, промышленного производства. Кроме того, постоянно совершенствующиеся технологии и существующая в мире конкуренция между производителями природного и синтетического волластонита повышают требования к качеству синтезируемых порошков силикатов кальция, в частности, волластонита и ксонотлита, а также к материалам на их основе.

Таким образом, диссертационная работа Акатьевой Л.В. посвящена решению одной из актуальных проблем технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов – развитию химико-технологических основ процессов получения синтетических силикатов кальция и исследованию влияния состава и характеристик исходного сырья на технологию его переработки.

По мнению оппонента, тема диссертационной работы Акатъевой Л.В. *является, несомненно, актуальной.*

Указанное диссертационное исследование выполнялось в рамках проектов РФФИ: «Разработка научных основ технологий извлечения цветных и редких металлов из техногенного сырья с использованием бинарных реагентов» (2008-2009 гг.), «Развитие научных основ новых экстракционных и комбинированных химико-технологических процессов и разработка эффективных методов разделения веществ и получения функциональных материалов» (2010-2012 гг.); Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Создание научных основ экологически безопасных и ресурсосберегающих химико-технологических процессов. Отработка процессов с получением опытных партий веществ и материалов» (2006-2013 гг.). Результаты исследований вошли в состав работы «Создание и промышленное применение новых экстракционных процессов и комбинированных гидрометаллургических схем для переработки нетрадиционного и техногенного сырья и промышленных продуктов производства редких и цветных металлов», удостоенной премии Правительства Российской Федерации в области науки и техники за 2008 г. Основные разделы диссертационной работы соответствуют приоритетному направлению «Новые материалы и нанотехнологии», входящему в долгосрочный прогноз научно-технологического развития России до 2030 г., разработанный НИУ ВШЭ по заказу Минобрнауки РФ, по тематическим областям: «Конструкционные и функциональные материалы», «Компьютерное моделирование материалов и процессов».

Цель диссертационной работы заключается 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 поставленной цели автор проанализировал и систематизировал литературные данные по переработке техногенного и природного кальций- и кремнийсодержащего сырья различного состава; разрабатывал новые способы получения синтетических силикатов кальция в виде тонкодисперсных и наноразмерных порошков, волокнистых образцов, гранул, а также композиционных материалов различного назначения на их основе.

Кроме того, Л.В. Акатъевой установлена взаимосвязь состава, структуры, свойств исходного сырья с технологией его переработки, физико-химическими свойствами промежуточных и конечных продуктов, а также областями применения полученных материалов; создана база данных и программного обеспечения для разработки технологических схем совместной переработки кальций- и кремнийсодержащего сырья;

исследованы областей применения синтезированных силикатов кальция, в том числе в качестве основы для композиционных материалов различного назначения.

2. Достоверность и обоснованность результатов диссертационного исследования

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждены сходимостью результатов параллельных опытов, воспроизводимостью разработанных методик, использованием комплекса взаимодополняющих физико-химических методов исследования состава, структуры и свойств полученных образцов силикатов кальция и композиционных материалов на их основе. Аналитический контроль обеспечен использованием стандартных методик. Достоверность результатов инструментальных методов физико-химического анализа обеспечена использованием современных приборов и привлечением к работе высококвалифицированных специалистов.

По материалам диссертации опубликовано 38 работ, в том числе 2 монографии, 12 статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ к публикации результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора наук, тезисы 23 докладов на Всероссийских и Международных конференциях, получен 1 патент РФ.

3. Новизна научных положений, выводов и рекомендаций диссертации

Научная новизна диссертационной работы Акатьевой Л.В. состоит в том, что автором сформулированы основные закономерности влияния состава и характеристик исходного сырья на состав, физико-химические и функциональные свойства целевых продуктов при получении синтетических силикатов кальция. Установлено, что генезис сырья из первичных и вторичных пород также, как и происхождение техногенного сырья определяют их фазовый, химический, гранулометрический составы и, соответственно, реакционную способность и способы их переработки.

Предложена семизвенная формула взаимосвязи отдельных стадий и характеристик исходных, промежуточных и конечных продуктов «сырье–технология–состав–структура–дисперсность–свойство–применение» для процессов переработки минерального и техногенного сырья и получения композиционных материалов различного назначения.

Исследовано влияние водных эмульсий солей четвертичных аммониевых оснований, силоксан-акрилатных эмульсий, стирол-акриловых дисперсий на морфологию и размер частиц формирующейся фазы гидросиликатно-кальциевого продукта в процессах синтеза силикатов кальция из водорастворимого сырья. Установлено, что применение структурирующих добавок, блокирующих процессы агрегации продуктов при гидротермальном синтезе в

различных системах, способствует получению тонкодисперсных, в том числе, наноразмерных материалов.

Показано, что для получения гидросиликатов кальция с игольчатой структурой частиц перспективным является гидротермально-микроволновой синтез при температуре 200-220 °С. Разработан способ получения гидросиликатов кальция из водорастворимого сырья с игольчатой структурой частиц с соотношением длины к диаметру кристаллов 100 к 1 и более; исследованы морфологические особенности, химический и фазовый состав синтезированных образцов.

Л.В. Акатъевой определены основные закономерности получения длинноцепочечных гидросиликатов кальция из техногенного кальцийсодержащего сырья (фосфогипса) с применением кремнийсодержащего продукта химической промышленности (силикат-глыбы) в гидротермально-микроволновых условиях; исследованы морфологические особенности, химический и фазовый состав синтезированных образцов.

Сформулированы методологические принципы и получены экспериментальные результаты, позволяющие разрабатывать рациональные технологические процессы переработки конкретных видов сырья и определять области применения полученных продуктов; осуществлять выбор сырья и технологии переработки для получения материалов с заданными структурой и свойствами.

4. Практическое значение результатов работы

Практическая значимость диссертационной работы Акатъевой Л.В. неоспорима.

Автором:

создана база данных, включающая информацию: о видах кальций- и кремнийсодержащего сырья, его происхождении, свойствах и реакционной способности; о современных методах получения силикатов кальция и технологических операциях (стадиях) для реализации каждого метода; о важных физико-химических свойствах готового продукта; о возможных областях применения силикатов кальция с учетом их свойств;

разработано программное обеспечение, позволяющее моделировать процессы получения силикатов кальция из конкретных видов кальций- и кремнийсодержащего сырья;

созданы эффективные методики получения слабоагрегированных нанопорошков гидросиликатов кальция с размерами частиц в диапазоне от 30 до 50 нм из водорастворимого кальций- и кремнийсодержащего сырья – хлорида, нитрата, ацетата кальция, силиката натрия, тетраэтоксисилана с использованием доступных структурирующих добавок;

разработаны способы и последовательность технологических операций получения композиционных наноматериалов на основе синтетических силикатов кальция с высокими эксплуатационными свойствами, в частности, с применением экстракционно-пиролитического метода, обеспечивающего однородность и заданный состав целевых продуктов;

установлены способы получения керамических синего алюмокобальтооксидного и белого титанового пигментов на основе наноразмерного мезопористого синтетического ксонотлита. Способ получения керамического алюмокобальтооксидного пигмента на основе наноразмерного мезопористого синтетического ксонотлита, защищен патентом РФ;

предложены новые способы получения гибридных люминесцентных материалов на основе силикатов кальция, активированных ионами Eu^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} и Er^{3+} , в виде мелкокристаллических порошков с высокой интенсивностью свечения в синей и красной областях спектра;

разработаны способ и принципиальная технологическая схема получения водно-дисперсионной акриловой краски с применением оболочкового титанового пигмента и свежесозданных гидросиликатов кальция. Разработанные составы образуют эластичные, безусадочные покрытия (лакокрасочные пленки) с высокими показателями по белизне, устойчивости к загрязнению, водостойкости, адгезии к окрашиваемой поверхности и могут быть использованы для наружной и внутренней окраски зданий и сооружений по пористым строительным материалам таким, как кирпич, бетон, древесно-волоконная плита и т.п.

Проведены лабораторные испытания гидротермального процесса получения гидросиликатов кальция из фосфогипса (ООО «Будхиминдустрия» Украина, Винницкая область) и силикат-глыбы. В условиях промышленного производства достигнуты положительные результаты при испытаниях разработанной технологии получения волластонита из природного сырья (диатомита и мела), получен положительный акт испытаний. В Егорьевском технологическом институте (филиале) МГТУ «Станкин» на базе научно-учебного производственного центра «Композиционные материалы» в 2001 г. создан технологический участок по производству синтетического мелкодисперсного волластонита из фосфогипса и кремнегеля. В результате совместной работы с ООО «ВЭКОС» (г. Воскресенск Московской области) создан макет промышленного производственного модуля для получения волластонита низкотемпературным безавтоклавным гидрохимическим методом на основе переработки конденсированных отходов АО «Воскресенские минеральные удобрения» – фосфогипса и кремнегеля.

Результаты диссертационной работы нашли практическое применение в учебном процессе для студентов ФГБОУ ВПО «Егорьевский технологический институт (филиал)

МГТУ «Станкин» в курсах лекций по дисциплинам «Спецглавы прикладной химии», «Экологически чистые и ресурсосберегающие технологии», «Моделирование экологических процессов и систем».

5. Общая характеристика работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка литературы из 452 наименований и приложений (29 стр.). Работа изложена на 328 страницах, содержит 25 таблиц и 77 рисунков.

Диссертация содержит в необходимом объеме все разделы научной работы: введение, аналитический обзор литературы, главы, посвященные физико-химическому анализу как методологической основе процессов переработки минерального сырья и получения неорганических материалов, методам исследования и определения свойств материалов, процессам получения наноразмерных и длиноволокнистых образцов силикатов кальция, применению силикатов кальция и функциональных материалов на их основе, выводы, список литературы.

Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе проведены анализ особенностей природного и техногенного кальций- и кремнийсодержащего сырья, имеющихся данных о методах получения синтетических силикатов и гидросиликатов кальция со стехиометрическим соотношением кальций- и кремнийсодержащих компонентов, равным 1. Систематизированы известные способы получения волластонита и ксонотлита из природного и техногенного кальций- и кремнийсодержащего сырья различного состава. Показано, что технологические процессы зависят от состава и физико-химических свойств исходного сырья.

Рассмотрены основные направления применения природного волластонита вместо традиционных материалов (гипса, асбеста и др.) и в качестве наполнителей для композиционных материалов различного состава, а также результаты исследований различных областей использования синтетических волластонита и ксонотлита.

Во второй главе проведен анализ результатов цикла экспериментальных исследований по переработке кальций- и кремнийсодержащего сырья с получением силикатов кальция и разнообразных материалов на их основе. Основное внимание уделено установлению влияния состава и свойств исходного природного и техногенного сырья на технологию его переработки, состав и физико-химические свойства промежуточных и конечных продуктов, а также области применения полученных материалов. Показаны

возможности применения компьютерного моделирования для разработки технологических схем получения синтетических силикатов кальция и композиционных материалов на их основе.

В развитие физико-химического анализа как методологической основы материаловедения предложена семизвенная формула взаимосвязи отдельных стадий и характеристик исходных промежуточных и конечных продуктов «сырье–технология–состав–структура–дисперсность–свойство–применение» для процессов переработки минерального и техногенного сырья и получения материалов различного назначения.

Прямая исследовательская задача заключалась в разработке рациональных технологических процессов переработки конкретных видов кальций- и кремнийсодержащего сырья, повышения комплексности его использования, в организации малоотходных и замкнутых технологических схем, решении экологических проблем, увеличении ассортимента и повышении качества готовой продукции. Поэтому в ходе решения прямой задачи требовалось выбрать метод синтеза, разработать последовательность технологических операций получения силикатов кальция и определить области применения целевых продуктов. Для решения обратной задачи – получения материалов с заданными свойствами производился выбор подходящего сырья и соответствующей технологии для достижения необходимых характеристик промежуточных продуктов и целевых материалов по таким показателям как дисперсность, степень чистоты, распределение частиц по размеру, белизна, удельная поверхность, пористость и др.

Показано, что при планировании исследований в некоторых случаях не обязательно рассмотрение всей схемы (семь звеньев). В других случаях методологическая схема может быть расширена, например, при доведении разработок до испытаний и реализации возможно включение в схему как необходимого звена «маркетинговые исследования». В процессах создания неорганических материалов при переработке природного и техногенного сырья необходимо использовать результаты предшествующих разработок и информационные банки данных, что существенно облегчает целевой экспериментальный поиск.

Предложено применение методов компьютерного моделирования для изучения влияния состава и свойств исходного природного и техногенного сырья на технологию его переработки, состав и физико-химические свойства промежуточных и конечных продуктов, а также возможностей применения полученных материалов. Разработано динамическое веб-приложение «Моделирование технологической схемы получения синтетических силикатов кальция» с применением языка программирования Ruby. Прямой исследовательской задачей, которую позволяет решить программа, является разработка процессов переработки природного и техногенного кальций- и кремнийсодержащего сырья с получением

материалов различного назначения. Обратная задача заключается в выборе сырья и технологии для получения материалов определенного назначения на основе синтетических силикатов кальция. Данное приложение позволяет регулярно пополнять и обновлять базы данных, расширять функциональные возможности самой программы, что обеспечивает его востребованность и актуальность.

Третья глава содержит описание использованных в работе исходных веществ, методик получения наноразмерных порошков гидросиликатов и силикатов кальция, а также методов исследования их состава, структуры и свойств.

Кроме того, в данной главе представлены методики изучения сорбционных свойств гидросиликатов и силикатов кальция.

Приведены разработанные автором методика получения композиционных титановых пигментов, способ получения и рецептура водно-дисперсионных акриловых красок на основе гидросиликатов кальция. Разработанные методики получения гидросиликатов и силикатов кальция и композиционных материалов на их основе в ряде случаев дополнены принципиальными технологическими схемами, представленными в экспериментальной части работы.

В завершающей части главы 3 приведены описание принципов работы веб-приложения, позволяющего проводить компьютерное моделирование процессов получения синтетических силикатов кальция и материалов на их основе, а также алгоритм разработки программного обеспечения.

В главе 4 представлены экспериментальные результаты по синтезу из растворимого в воде исходного сырья (хлорида, нитрата, ацетата кальция, силиката натрия, тетраэтоксисилана) и исследованию состава, структуры и свойств наноразмерных аморфных порошков гидросиликатов кальция и формирующихся из них при термической обработке нанокристаллических порошков силикатов кальция. Представлены результаты новых экспериментальных исследований по переработке техногенного кальцийсодержащего сырья – фосфогипса в длинноцепочечные силикаты кальция гидротермально-микроволновым методом с применением растворимого натриевого стекла (силикат-глыбы).

Анализ факторов, влияющих на процесс формирования твердой фазы, позволил экспериментально определить оптимальные условия осаждения гидросиликатов кальция в виде нанодисперсных порошков.

Установлено, что в гетерогенных системах в присутствии твердых веществ ионогенные и неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ), в том числе

экстрагенты, выполняют роль структурирующих добавок, затрудняющих рост кристаллов и препятствующих их агломерации.

На примере гидротермального синтеза волластонита из фосфогипса и кремнегеля в присутствии соли четвертичного аммониевого основания (ЧАО) показана возможность использования экстрагентов для блокирования поверхности в процессах кристаллизации неорганических веществ из водных растворов с целью получения тонкодисперсных образцов.

Исследовано влияние целого ряда высокомолекулярных органических соединений с ограниченной растворимостью в воде, таких как водные эмульсии солей ЧАО, водные силоксан-акрилатные эмульсии, водные стирол-акриловые дисперсии, а также водорастворимого ионогенного ПАВ «Альфанокс АФК-10К» на морфологию и размер частиц формирующейся фазы гидросиликатно-кальциевого продукта в процессах синтеза силикатов кальция из водорастворимого сырья.

В результате проведенных экспериментальных исследований определены оптимальные температурные и временные параметры процесса получения ультрадисперсных порошков ксонотлита и волластонита микроэмульсионным методом.

Разработана технологическая схема получения тонкодисперсных порошков ксонотлита и волластонита микроэмульсионным методом из водорастворимого сырья с использованием в качестве структурирующей добавки соли ЧАО.

Таким образом, применение в качестве исходных растворимого кальций- и кремнийсодержащего сырья с добавлением солей ЧАО позволяет существенно уменьшить размеры получаемых порошков силикатов кальция до 200-300 нм. Диаметр внутренних пор полученных образцов не превышает значения 70 нм и позволяет использовать синтезированные гидросиликаты кальция в качестве носителей. Удельная площадь поверхности образца, синтезированного в оптимальных условиях составила $170 \text{ м}^2/\text{г}$. Полученные порошки характеризуются мезопористым строением с развитой удельной поверхностью, что предопределяет их эффективность при получении материалов различного назначения.

Применение коллоидно-устойчивых полимерных эмульсий в процессах получения гидросиликатов кальция из водорастворимого сырья позволило синтезировать наноразмерные (~ 30-60 нм) порошки, которые сохраняли свои размеры после обжига. Изучение морфологических особенностей образцов показало, что все порошки имеют высокую гранулометрическую однородность и низкую степень агломерации. После гидротермальной обработки все образцы сохранили достигнутые показатели по дисперсности и гранулометрической однородности. В идентичных условиях синтезированы

гидросиликаты кальция с заменой стирол-акриловой дисперсии НОВОПОЛ 110 на другие марки НОВОПОЛ (001, 118).

Полученные результаты показали, что применение структурирующих веществ в процессах синтеза гидросиликатов кальция из водорастворимого сырья позволяют регулировать дисперсность целевых продуктов, а также влиять на структуру синтезируемых порошков. Разработан способ получения наноразмерных порошков гидросиликатов кальция с применением стирол-акриловых дисперсий в качестве структурирующих добавок, установлены оптимальные концентрационные, временные и температурные параметры.

Проведены поисковые опыты по синтезу силикатов кальция из химических реактивов – хлорида кальция и силиката натрия с добавлением в реакцию смесь полимерной силоксан-акрилатной эмульсии, которая блокирует поверхность образующихся частиц твердой фазы, препятствуя их росту.

Для получения тонкодисперсных порошков силикатов кальция высокой чистоты применяли золь-гель метод синтеза с использованием в качестве исходных чистых химических реактивов – кремнийорганического соединения (тетраэтоксисилана) и кальциевой соли слабой органической кислоты (ацетата кальция).

Разработана методика получения монодисперсных наночастиц гидросиликата кальция, которая включала в себя приготовление трех исходных растворов при комнатной температуре при перемешивании.

Разработана технологическая схема золь-гель процесса получения мезопористого ксонотлита в присутствии темплата.

В отличие от процессов переработки сложного многокомпонентного минерального и техногенного сырья в данном случае были использованы химически чистые реактивы, поэтому полученные наноразмерные порошки характеризуются высокой степенью чистоты и перспективны для получения биокерамики и фармацевтических препаратов.

Проведены экспериментальные исследования, направленные на получение наноразмерных образцов силикатов кальция с длинноволокнистой структурой в условиях гидротермального (автоклавного) синтеза.

Предложен способ получения длинноцепочечных гидросиликатов кальция из техногенного кальцийсодержащего сырья (фосфогипса) с применением кремнийсодержащего продукта химической промышленности (силикат-глыбы) в гидротермально-микроволновых условиях.

В главе 5 представлены результаты исследований по применению высокодисперсных, в том числе наноразмерных, порошков гидросиликатов кальция и волластонита, синтезированных в системе $\text{CaCl}_{2(p)} - \text{Na}_2\text{SiO}_{3(p)} - \text{H}_2\text{O}$, в сорбционных

процессах и в качестве основы для создания различных материалов. С применением экстракционно-пиролитического метода получения оксидных материалов, который заключается в экстракции компонентов из водных в органические растворы, смешивании их в определенном соотношении и последующем пиролизе паст или смеси экстрактов, нанесенных на подложки или носители, разработаны процессы получения гибридных люминесцентных материалов и керамических оболочковых пигментов.

Сорбционную способность образцов определяли по отношению к катионам: Pr^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} в процессе их извлечения из модельных нитратных растворов с различными начальными концентрациями в диапазоне от 0,9 до 90 ммоль/л в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1:100 и температуре 25 °С.

Аморфные и кристаллические силикаты кальция, полученные из водорастворимого сырья, обладают высокой сорбционной способностью по отношению к катионам Eu^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} и Er^{3+} , что позволяет использовать эти материалы в качестве универсальной основы для получения функциональных композиционных материалов, содержащих соединения РЗЭ.

С применением экстракционно-пиролитического метода предложен способ получения композиционных люминесцентных материалов на основе наноразмерных силикатов кальция, активированных ионами редкоземельных металлов, определены оптимальные концентрационные, временные и температурные параметры процесса получения. В качестве альтернативного способа получения люминесцентных материалов исследован сорбционный способ. В соответствии с предложенными способами разработаны методики получения композиционных люминофоров на основе наноразмерных порошков гидросиликатов кальция, активированных ионами редкоземельных элементов.

Получены образцы гибридных люминофоров на основе силикатов кальция, активированные ионами Eu^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} и Er^{3+} , исследованы их состав, структура и свойства. Проведен сравнительный анализ химического, фазового составов, морфологических особенностей и люминесцентных свойств образцов, полученных экстракционно-пиролитическим методом и с использованием сорбционных процессов.

Установлено, что в случае сходства элементного состава синтезированных композиционных материалов на морфологические особенности поверхности частиц и фазовый состав образцов существенное влияние оказывает способ получения.

Исследованы люминесцентные свойства полученных образцов. В коротковолновой области спектра возбуждения люминесценции композита $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3,\text{Tb}_2\text{O}_3$, полученного экстракционно-пиролитическим методом, наблюдается интенсивная узкая полоса ($\lambda_{\text{max}}=255$ нм), указывающая на наличие канала передачи энергии возбуждения на ион Eu^{3+}

и менее интенсивная полоса с $\lambda_{\max}=265$ нм, соответствующая каналу передачи энергии на ион ион Tb^{3+} .

В спектрах люминесценции композита $CaSiO_3:Eu_2O_3,Tb_2O_3$ наблюдаются характерные линии европия (III) в красной области спектра (с максимумами 530 нм, 593 нм, 617 и 624 нм, 655 нм) и характерные линии тербия (III) в зеленой области спектра (с максимумами 414 нм, 437 нм, 489 нм, 544 нм и 586 нм).

Таким образом, в интервале 455-655 нм наблюдается интенсивная люминесценция указанного гибридного люминофора, обязанная присутствию в составе люминофора как ионов Eu^{3+} , так и ионов Tb^{3+} .

Показано, что характер спектров люминесценции в значительной степени зависит от способа получения гибридных люминофоров на основе силикатов кальция. В свою очередь, следует отметить, что спектры люминесценции образцов, полученных с применением экстракционно-пиролитического метода, и образцов, полученных с применением сорбции, при идентичных условиях измерения показывают определенное сходство по положению полос переходов.

Таким образом, в работе предложены эффективные способы получения гибридных люминофоров на основе силикатов кальция, активированные трехзарядными ионами редкоземельных элементов с высокой интенсивностью свечения в синей, зеленой и красной областях спектра. Получены композиционные материалы состава $CaSiO_3:Eu_2O_3,Tb_2O_3$; $CaSiO_3:Pr_2O_3,Tb_2O_3$; $CaSiO_3:Gd_2O_3,Tb_2O_3$; $CaSiO_3:Er_2O_3,Tb_2O_3$ в виде мелкокристаллических порошков, которые эффективно излучают в видимой области спектра и могут применяться в производстве люминесцентных красок, строительных материалов, составов для визуализации изображения или индикации направления и др.

С применением экстракционно-пиролитического метода получения оксидных материалов разработаны способы и последовательность технологических операций процессов получения композиционных алюмокобальтоксидных и титановых керамических пигментов.

Разработан ряд способов получения керамических алюмокобальтоксидных пигментов, которые, в том числе, позволяют снизить стоимость пигментов за счет снижения содержания оксида кобальта, применяемого в качестве оболочки на волластонитовом ядре; достичь высокой яркости и глубины цветовых оттенков; снизить температуру прокаливания с 1300-1320 °C до 800-960 °C; утилизировать минеральные отходы химических, горноперерабатывающих и других производств путем их использования в качестве основы-носителя при получении пигментов.

Определены температурные и временные параметры процесса получения оболочковых керамических пигментов на основе волластонита и оксида кобальта, а также оксида кобальта, модифицированного оксидом алюминия. Синтезированы образцы кобальтовых оболочковых керамических пигментов на основе синтетического волластонита ярких насыщенных тонов в виде высокодисперсных мелкокристаллических порошков. Одним из вариантов технологии является использование водной эмульсии смеси карбоксилатов кобальта и алюминия в процессе сорбции на волластоните. Установлено, что применение отдельно приготовленных экстрактов карбоксилатов кобальта и алюминия позволяет получать образцы более насыщенных цветовых оттенков за счет соблюдения соотношения между CoO и Al_2O_3 1:1 после термического разложения соответствующих карбоксилатов.

С применением золь-гель технологии и экстракционно-пиролитического метода получения оксидных материалов разработан комбинированный способ синтеза керамического ультрадисперсного алюмокобальтоксидного пигмента на основе наноразмерного мезопористого синтетического ксонотлита. Получены наноразмерные монодисперсные гетерочастицы типа «ядро–оболочка» состава $\text{CaSiO}_3/\text{CoAl}_2\text{O}_4$.

Таким образом, экстракционно-пиролитический метод позволил получить экологически безопасные интенсивно окрашенные термостойкие алюмокобальтоксидные пигменты, не уступающие по своим оптико-колористическим характеристикам известным образцам (содержащим в несколько раз большие количества соединений кобальта), которые пригодны для использования при изготовлении глазурей, термостойких красок и эмалей, наполнителей полимеров, для объемного и поверхностного декорирования строительной керамики, фарфорово-фаянсовых изделий и др.

С применением экстракционно-пиролитического метода, обеспечивающего гомогенность и заданный состав целевых продуктов, получены образцы оболочковых титановых пигментов. Полученные значения свойств образцов обеспечивают высокие показатели технических свойств и позволяют рассматривать синтезированные композиционные пигменты как альтернативу диоксиду титана пигментных марок.

Разработана технологическая схема получения оболочковых титановых пигментов на основе мезопористого ксонотлита.

Разработаны способ получения и новые рецептуры акриловых красок, в состав которых входят гидросиликаты кальция в виде паст высокой влажности и оболочковый титановый пигмент на основе синтетического волластонита. Рецептуры оптимизированы с использованием рецептур водно-дисперсионных красок на основе традиционных пигментов и наполнителей, рекомендуемых производителями стирол-акриловых дисперсий.

Установлено, что полученные образцы акриловых красок после нанесения на подложку образуют эластичные, безусадочные покрытия с высокими показателями по белизне, устойчивости к загрязнению, водостойкости и адгезии к окрашиваемой поверхности.

Разработана технологическая схема получения водно-дисперсионной акриловой краски с применением оболочкового титанового пигмента и свежесажженных гидросиликатов кальция.

Разработаны рецептура шихты и способ получения синтетического волластонита в виде гранул размером от 0,2 до 2,5 см. Предложенный способ позволяет получать обеспыленный продукт, который является перспективным для использования в качестве фильтрующего средства, а также носителя для катализаторов и экстрагентов. Разработана принципиальная технологическая схема гранулирования синтетического волластонита.

6. Основные замечания по работе

1. В автореферате диссертации, в разделе «Общая характеристика работы. Актуальность работы» следовало бы указать организации и конкретных ученых, проводивших исследования и разработки в области научных интересов соискателя ученой степени. В противном случае, складывается впечатление, что представленная к защите диссертационная работа является «пионерской».
2. По мнению оппонента, не совсем корректно включение в название диссертации, представленной на соискание ученой степени доктора наук, слов «Развитие...основ...». Работу следовало бы назвать более корректно.
3. По мнению оппонента, аналитический обзор литературы, представленный в диссертации, явно избыточен и занимает 108 страниц (стр. с 18 по 126), или 36 % от всего объема диссертации. Ряд разделов аналитического обзора литературы, без ущерба для проведенного исследования, вполне можно было бы сократить (например, раздел «Генезис минерального сырья», стр. 21 – 27).
4. Не совсем ясен смысл фразы, приведенной на стр. 20 диссертации: «Анализ основных направлений получения синтетических силикатов кальция показал, что в настоящее время наиболее распространенным являются *твердофазовый синтез (...в присутствии или отсутствии жидкой фазы)* и ... (гидротермальный синтез)». Следует пояснить, каким образом реализуется твердофазовый синтез в присутствии жидкой фазы.
5. В диссертационном исследовании указано, что «На опытно-промышленном участке «Волластонит» ... наработана опытная партия волластонита (200 кг, который ... является конкурентоспособным минеральным наполнителем и

сорбентом» (стр. 42). «Разработаны технические условия на «Синтетический волластонит из природного сырья (доломита и мела)»» (стр. 42). К сожалению, в работе отсутствуют как акт выпуска опытной партии, так и акт проверки свойств полученного волластонита, а также вышеназванные технические условия.

6. Диссертация содержит ряд некорректных терминов и выражений. Например, атомные радиусы в отношении гидросиликатов кальция (стр. 48); энергия взаимодействия атомов в отношении этих же соединений (стр. 49); тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{CaO}_6]^{10-}$ несут электрический заряд, который при их написании не указывается (стр. 48); «...твердые растворы ... являются химическими соединениями» (стр. 49); «насыпной вес» вместо «насыпная плотность» (например, стр. 54, 55); «В зависимости от вида используемого сырья и структуры ... материала керамика классифицируется на грубую ... и тонкую ...» (стр. 77); «Благодаря большой пористости ... керамика почти не бьётся» (стр. 80); «...керамические изделия ... могут быть обожжены в течение 1 ч» (стр. 80).
7. Не ясно, какую смысловую нагрузку вкладывает автор в многократно используемый термин «функциональная керамика». В связи с этим возникает вопрос: Существует ли *не* функциональная керамика? Весьма сомнительна трактовка термина «конструкционная керамика» в противопоставление термину «функциональная керамика» (например, стр. 77).

7. Заключение о соответствии диссертационной работы требованиям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.13 г. № 842 (далее – Положение)

Диссертационная работа Акатьевой Л.В. является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны (см. разд. 1 отзыва).

Предложенные автором диссертации решения в основном аргументированы, их новизна и эффективность сравнимы с другими известными решениями в рассматриваемой области тугоплавких неметаллических и силикатных материалов.

Число публикаций автора соответствует критериям п. 13 раздела II Положения (см. раздел 2 отзыва).

Несмотря на ряд замечаний по диссертационной работе, рецензируемую диссертацию в соответствии с п. 9 Положения можно квалифицировать как научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований изложены новые

научно обоснованные технические и технологические решения, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны, в частности, в совершенствование технологии переработки сырья для синтеза силикатов кальция и создание новых видов композиционных материалов с их участием.

Основные результаты диссертационной работы обладают научной новизной и соответствуют паспорту специальности 05.17.11:

- в части формулы специальности, п. 1: «Силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы (СиТНМ), включающие: по химическому составу – оксиды, их соединения, силикаты; по структуре слагающих фаз – аморфные и кристаллические (... поликристаллические, нанокристаллические); по особенностям технологии, строению и функциональному назначению – вяжущие, керамика, огнеупоры, ..., композиционные материалы на основе СиТНМ (... композиционные керамические, нано-композиционные, функционально-градиентные материалы и др.); по размерным параметрам – наноразмерные, порошковые, волокна».

- в части формулы специальности, п. 2: «Физико-химические принципы технологии материалов и изделий из СиТНМ, включают стадии подготовки исходных материалов, смешивания и гомогенизации компонентов, формования заготовок или изделий, их упрочнения, высокотемпературных процессов... Технологические схемы производства материалов и изделий ... Ресурсо- и энергосбережение».

- в части формулы специальности, п. 3: «Физико-химические свойства конденсированных состояний фаз и веществ в коллоидно-дисперсном состоянии; ... исходных материалов; полупродуктов; готовых материалов и изделий в зависимости от химико-минерального состава и структуры ...».

- в части формулы специальности, п. 4: «Решение проблемы «состав-структура-свойство» для конденсированных поли- и монодисперсных систем».

- в части области исследований: п. 1. «Физико-химические основы технологии и свойства материалов и изделий. Материаловедение. Применение», пп. 1.2: «Керамические и огнеупорные материалы и изделия на их основе. Получение исходных материалов, в том числе порошков с требуемой структурой (химическим и фазовым составом, формой частиц, размером, распределением по размеру); смешивание компонентов; формование заготовок; процессы обжига и спекания...»; пп. 1.4: «Композиционные материалы на основе СиТНМ ... Получение исходных материалов; смешивание компонентов ...»

На основании изложенного следует заключить, что диссертационная работа Акатъевой Лидии Викторовны «Развитие химико-технологических основ процессов переработки сырья для получения силикатов кальция и композиционных материалов» в

целом соответствует требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.13 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора технических наук, а ее автор, Акатьева Лидия Викторовна, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Официальный оппонент
доктор технических наук,
профессор,
профессор кафедры химической технологии
керамики и огнеупоров
ФГБОУ ВПО «Российский химико-
технологический университет
имени Д.И. Менделеева»

Макаров Николай Александрович
125047 Россия, Москва, Миусская пл., д. 9
makarov@muctr.ru
+7-499-978-49-61
+7-495-496-95-83

Н.А. Макаров
26.01.15 г.

Подпись *Н. А. Макаров*
УДОСТОВЕРЕНИЕ
УЧЕНЫЙ СЕКТОР
РХТУ им. Д.И. Менделеева