

«Утверждаю»

Временный генеральный директор

ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»

член-корр. РАН

Стороженко П.А.



« 8 » апреля 2016 г.

Отзыв

ведущего предприятия – Государственного научного центра РФ, акционерного общества «Государственный Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» на диссертацию Горева Дениса Сергеевича на тему: **«Получение нанокремнезема на основе гидротермальных растворов»** представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Актуальность работы. Гидротермальные воды, приуроченные к местам вулканического проявления, помимо даровой энергии являются источником ценного химического полупродукта: растворенной в воде ортокремниевой кислоты (ОКК) и соединений ряда ценных элементов (Li, B, Br, I и др.). Потенциальная мощность по ОКК скважины только Мутновского месторождения в пересчете на SiO_2 достигает 600-800 кг/час. Ценность гидротермальной воды (в качестве сырья для получения кремнийсодержащих золь или нанопорошков) возрастает в еще большей степени из-за наличия готовой инфраструктуры для её добычи (Мутновская ГеоЭС).

Промышленность России и другие страны в больших объемах используют кремнезоли, гели, микро- и нанопорошки оксида кремния, которые получают традиционными методами (главным образом из силиката натрия), но их можно получать также и из гидротермальных вод.

В настоящее время рынок потребления различных типов аморфных кремнезёмов составляет более 1 млн. т/год и не менее 25 000 т/год приходится на высокодисперсные порошки. Расширяется использование SiO_2 в нанодисперсной форме в высокотехнологичных отраслях: машиностроение - точное литье, производство керамики, жаростойких композитов, катализаторов, полимеров, медпрепаратов, полировальных порошков и т.д.

В современной строительной индустрии с успехом, для сокращения расхода цемента и повышения прочности и стойкости, применяют микрокремнезём (Микросилика) для получения бетонов специального назначения (строительства морских сооружений и фундаментов небоскребов). Использование золей и нанопорошков SiO_2 из нового местного сырьевого источника – гидротермального раствора - для получения нанодобавок, к бетонам по-прежнему является перспективным и актуальным направлением.

Структура и объём работы.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Список использованной литературы включает 63 источника. Работа изложена на 185 страницах печатного текста, содержит 74 рисунков, 65 таблиц.

В 1-ой главе обсуждаются известные литературные источники по способам получения и применения золей и порошков диоксида кремния. Достаточно широко рассматриваются традиционные методы получения золей кремнезёма из силиката натрия с применением таких процессов, как ионный обмен, выпариванием с подводом питателя, электродиализ и др. Проанализированы методы извлечения химических соединений из гидротермальных растворов различных месторождений. Приведены данные по рынку аморфного кремнезёма, в том числе ценовые характеристики на золи и нанопорошки. Рассмотрены результаты применения наночастиц SiO_2 для повышения прочности и других характеристик бетонов.

Вывод автора о необходимости развивать технологию получения золей и нанопорошков кремнезема на основе гидротермальных растворов с применением процессов мембранного концентрирования и криохимической вакуумной сублимации достаточно обоснован.

Во 2-ой главе очень подробно обсуждаются технологические процессы и оборудование, на которых проводили эксперименты по получению золей и нанопорошков кремнезема, а также физико-химические характеристики исходной среды – гидротермального раствора. Для изучения характеристик золей и порошков использован широкий набор методов: динамического рассеяния света, электронной микроскопии (сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия), низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазового анализа, малоуглового рентгеновского рассеяния, диффузионной аэрозольной спектрометрии и др.

3-я глава посвящена рассмотрению результатов экспериментов автора по получению водных золей SiO_2 с применением различных мембранных процессов. Исследованы основные мембранные процессы – микрофльтрации, ультрафльтрации и обратного осмоса. Определены: селективность по наночастицам SiO_2 и ионам растворенных солей, проницаемость мембран, состав гелевого слоя. Следует считать обоснованным вывод о том, что ультрафльтрация – оптимальный мембранный процесс для концентрирования нанокремнезема в гидротермальном растворе. Характеристики полученных образцов водных золей кремнезема (плотность, вязкость, солесодержание, электропроводность, дзета-потенциал, диаметры частиц и др) определены в широком интервале содержаний SiO_2 в растворах. Показано, что в стабильных водных золях отношение содержания SiO_2 к общему солесодержанию (по массе) можно доводить до 300 и выше.

В 4-той главе приведены результаты получения нанопорошков криохимической вакуумной сублимацией золей SiO_2 . Полученные порошки охарактеризованы методами сканирующей и электронной микроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния и диффузионной аэрозольной

3. Установлено, что наночастицы SiO_2 , выделенные из гидротермальной среды и имеющие высокую удельную поверхность до $500 \text{ м}^2/\text{г}$, плотность поверхностных силанольных групп до $4,9 \text{ нм}^{-2}$ и химическую активность поверхности, тем самым ускоряют реакции гидратации кальций-силикатов, повышают плотность упаковки геля продуктов гидратации, и увеличивают скорость набора прочности и конечную прочность бетона.

Достоверность результатов работы обеспечивается результатами применения самых современных и адекватных методов исследования, результаты которых взаимно дополняют друг друга: динамическое рассеяние света, электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофазовый анализа, малоугловое рентгеновское рассеяние, диффузионная аэрозольная спектрометрия и др.

Результаты по испытанию нанодобавок в крупнозернистых бетонах получены в лабораториях, имеющих государственную аккредитацию.

Обоснованность выводов и рекомендаций опирается на фундаментальные закономерности химии поверхности кремнезема, а также на результаты экспериментов, выполненных самим автором.

Автореферат диссертации изложен на 19 страницах, содержит 13 рисунков и 2 таблицы. Автореферат адекватно отражает содержание диссертационной работы.

Практическое значение работы заключается в следующем:

1) Предложена технология производства гидрозолей и нанопорошков кремнезема на основе гидротермальных растворов с применением процессов ультрафильтрации и вакуумной сублимации. Определены основные технологические режимы процессов и расхода электроэнергии на получение золь и нанопорошков кремнезема.

2) Добавка нанокремнезема эффективна как наномодификатор бетона: обеспечивает повышение скорости набора прочности, повышения предела прочности при сжатии, сокращение расхода цемента. Очевидно, что

спектрометрии. Показано, что диаметры частиц в нанопорошках аналогичны размерам частиц в исходных золях. Таким образом, сублимационная сушка обеспечивает получение не агрегированных частиц с высокой удельной поверхностью.

В 5-той главе содержатся данные по применению нанокремнезема для повышения прочности бетонов. Эксперименты выполнены на мелкозернистых и крупнозернистых бетонах. Согласно полученным результатам, автор обосновывает, что добавки нано-SiO₂, полученные из гидротермального раствора, применимы: для ускорения набора прочности бетона и для повышения конечной прочности.

Для определения характеристик золь и порошков в работе используется большое количество современных физико-химических методов исследований.

Научная новизна заключается:

1. В обосновании физико-химических параметров технологии производства различных форм нанокремнезема (золи, порошки), полученных из гидротермальных растворов южно-Камчатского региона на стадиях: мембранного концентрирования золя и последующей его криохимической вакуумной сублимации.

2. Предложена технологическая схема, которая позволяет получать как концентрированные золи (без стабилизаторов), так и мезопористые нанопорошки кремнезема:

- в отсутствие стабилизаторов, из гидротермальных растворов получены стабильные водные золи кремнезема, имеющие средние диаметры d_m частиц SiO₂ – 10-100 нм при содержании SiO₂ в золе до 45%;

- мезопористые нанопорошки кремнезема со средним диаметром пор от 2 до 15 нм, $S_{уд}$ - до 500 м²/г, объемом пор – 0,20-0,30 см³/г, плотностью поверхностных силанольных групп до 4,9 нм⁻², содержанием примесных соединений – до 0,3 мас. %, остаточной влажностью – до 0,2 мас. %, насыпной плотностью – 0,035-0,30 кг/дм³.

нанокремнезем может быть использован (после соответствующих испытаний) и в новых композитных составах, наполненных полимерах и в резинах.

3) Учитывая трудности перевозки нанопорошков кремнезема (малая плотность) и высокую сейсмичность значение данной работы представляет особенно большой интерес для строительной индустрии Камчатского региона. Изготовление кремнезелей и нанокремнезема из гидротермальных вод позволяет решить проблемы изготовления высокопрочных бетонов с повышенной коррозионной стойкостью по отношению к морской воде.

4) Результаты работы автора по получению нанопорошков кремнезема могут представлять интерес таким организациям как: ОАО РТ Химкомпозит, ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», Институт Катализа СО РАН, ЗАО «Геотерм – М» и др. для разработки и производства композитов и наполненных кремнийорганических структур, катализаторов и т.д.

Диссертация представляет собой законченную разработку, с логичной структурой, изложенную простым лаконичным языком.

Оценка публикаций автора. По результатам исследований опубликовано 15 печатных работ, из которых 6 статей в ведущих рецензируемых научных изданиях и журналах, 2 единицы интеллектуальной собственности. Результаты работы отражены в российских рецензируемых журналах: «Химическая технология», «Фундаментальные исследования», «Наноиндустрия» и др. и в материалах международных конференций: Proceedings of the Twenty Third International Offshore and Polar Engineering Conference, Anchorage, Alaska, USA (2013); др.

Опубликованные материалы адекватно отражают содержание диссертационной работы.

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. В главе 1 приведен анализ работ других авторов по применению микро- и

наночастиц SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 и др. для повышения прочности и других характеристик бетонов. При этом автор не сопоставил эффективность использования различных по происхождению и химическому составу наночастиц в качестве наномодификаторов бетонов.

2. В работе отсутствуют данные по продолжительности непрерывной эксплуатации мембранных фильтров и необходимости их полной замены.

3. Табличные материалы в главах 3 - 5 содержат много различных параметров и их значений, которые в тексте диссертации не обсуждаются. Их можно было заметно упростить, а подробные данные вывести, в виде полных таблиц, в приложения. Это упростило бы восприятие и логику построения диссертации. В разделах 3.2 и 3.3 сбита нумерация рисунков: после рисунка 3.17 следует рисунок 3.20.

4. На стр.115-116 приводятся конструкция модуля Aquaflex HP SXL55 (рис 3.16), а в таблицах 3.17 и 3.18 его конструктивные характеристики. В тексте говорится, что проводились с ним эксперименты по ультрафильтрации, однако никаких данных не приводится. Рисунок 3.17 "тупикового концентрирования" рассматривался ранее.

5. Для формирования криогранул в работе рекомендуется использовать жидкий азот, который удорожает конечный продукт в несколько раз. Возможность применения других, более дешевых, источников холода в работе к сожалению не рассматривалась.

Вместе с тем, сделанные замечания не снижают общей положительной оценки выполненной диссертационной работы.

Общее заключение

Диссертация Горева Дениса Сергеевича является самостоятельно выполненной, актуальной научно-квалификационной работой, содержащей научные результаты, выводы и рекомендации, отличающиеся новизной, а выполненная работа представляет научный интерес и имеет существенное практическое значение. На основе выполненных соискателем исследований

предложены научно-обоснованные физико-химические принципы и технические решения для технологии получения нанокремнезема на основе гидротермальных растворов.

В целом нужно отметить, что диссертационная работа отвечает паспорту специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов и является комплексным научным исследованием, которое по своей новизне, актуальности, научной и практической ценности соответствует требованиям п. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней" (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), а ее автор, **Горев Денис Сергеевич**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Отзыв составлен на основании результатов обсуждения рецензируемой работы на заседании секции "Металлоорганических, неорганических соединений и композиционных материалов" Ученого совета ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС» (протокол № -1- от «8» апреля 2016 г.).

Начальник лаборатории
крупнотоннажных кремнийорганических
мономеров
ГНЦ РФ АО "ГНИИХТЭОС"
кандидат технических наук
Москва, 105118, ш. Энтузиастов, 38
e-mail: lab-6@eos.su,
тел. +7(495) 673-63-86

Юрий Петрович Ендовин

Подпись
Ендовина Ю. П.
Заведующий
Кабинет
АО
ГНИИХТЭОС
начальник
Зайтеев А.И.