

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора технических наук, профессора

Самченко Светланы Васильевны

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. Аморфный кремнезем – один из важнейших минеральных компонентов гидротермальных растворов, ценность которого увеличивается с учетом роста потребления аморфных кремнезёмов современной промышленностью, в том числе в высокотехнологичных отраслях, связанных с использованием золей и ультрадисперсных порошков. Кремнеземсодержащие материалы с различными физико-химическими характеристиками могут быть выделены из гидротермальных растворов в промышленных количествах.

Гидротермальные растворы могут явиться и новым сырьевым источником золей и нанопорошков SiO_2 . Однако на сегодняшний день не существует технологии получения золей и нанопорошков SiO_2 на основе гидротермальных растворов. Технологическая схема получения данных материалов должна учитывать размеры и концентрацию частиц SiO_2 , кинетику их образования в результате поликонденсации ортокремниевой кислоты (ОКК), температуру и рН водной среды.

Одним из перспективных направлений по применению полученных нанодисперсных кремнезёмов является строительная индустрия. Золи и нанопорошки SiO_2 могут применяться в качестве наномодификаторов бетонов для повышения прочности, морозостойкости, водонепроницаемости и других характеристик.

Золи и нанопорошки кремнезема – ценные продукты, имеющие широкие рынки сбыта. Цена на кремнезем изменяется в широких пределах в

зависимости от его характеристик и отрасли промышленного использования. Дополнительные направления применения – в целлюлозно-бумажной промышленности, производстве керамики, резинотехнических изделий, карбида кремния, плат для электроники, катализаторов, в сельском хозяйстве, медицине. В связи с этим, актуальность темы не вызывает сомнения.

Анализ содержания работы. Текст диссертационной работы изложен на 185 страницах и включает введение, 5 глав, заключение, список литературы.

В первой главе проведен подробный анализ методов получения и применения золей и порошков диоксида кремния. Описаны методы получения кремнезема типа «белая сажа», водных золей кремнезема, золей и нанопорошков на основе гидротермальных растворов.

Показано, что гидротермальный теплоноситель содержит ценные элементы (I, Br, Zn, Li, Mn, B, Ag, Au и др.), которые могут быть попутно извлечены. Процессы получения коллоидного кремнезема и переход золей в гели лежат в основе многих современных технологий, связанных с производством материалов самого разнообразного назначения, обладающих уникальными свойствами и регулируемой структурой.

Во второй главе изложена методика концентрирования водных золей кремнезема и криохимической вакуумной сублимации. Приведены методы определения характеристик золей и нанопорошков. Представлены оборудование и схемы установок для получения золей и нанопорошков.

Для получения характеристик золей и нанопорошков применяли современные методы исследования: динамическое рассеяние света, электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазовый метод, малоугловое рентгеновское рассеяние и др.

Однако, следует отметить, что эта глава – методическая часть - сильно «раздута» - занимает 29 стр. из 185 - не следовало бы так подробно описывать стандартные методы, например, метод рентгенофазового анализа и электронной микроскопии.

В третьей главе проведены серии экспериментов по извлечению наночастиц кремнезема и их концентрированию на баромембранных

установках, содержащих фильтр-патроны с микрофильтрационными, ультрафильтрационными и обратноосмотическими мембранами. Представлены испытания баромембранных установок, на которых исследованы селективность, проницаемость мембран, образование гелевого слоя при различных физико-химических характеристиках гидротермальных растворов, а также получены образцы концентрированных водных золей кремнезема.

Показано преимущество ультрафильтрационного мембранного процесса. Получены характеристики водных золей SiO_2 , с помощью которых доказана возможность получения стабильных водных золей кремнезема с помощью ультрафильтрационных мембран.

В четвертой главе представлено описание экспериментов по получению нанопорошков SiO_2 в различных технологических режимах на основе гидротермальных растворов и водных силикатов натрия. Приведены конечные характеристики нанопорошков, полученные следующим набором методов: сканирующей и электронной микроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния, диффузионной аэрозольной спектрометрии. С помощью данных методов доказано, что средний диаметр частиц нанопорошка лежит в пределах от 5 до 100 нм.

Разработанная технологическая схема получения нанопорошков кремнезема позволяет получать вакуумной сублимацией концентратов гидротермальных растворов разных месторождений материалы, содержащие полезные химические соединения.

В пятой главе представлены исследования по влиянию наночастиц кремнезема на различные характеристики растворов и бетонов. Полученные образцы нанокремнезема испытаны в качестве добавок в мелкозернистые и крупнозернистые бетоны, как отдельно, так и в комбинации с пластифицирующими добавками.

Согласно полученным результатам, автор обосновывает, что полученные нанодобавки SiO_2 могут быть использованы для ускорения твердения бетона и для повышения его прочностных характеристик.

Научная новизна, достоверность и обоснованность основных выводов и результатов работы. Научная новизна диссертационной работы Горева Дениса Сергеевича заключается в разработке нового технологического подхода по получению нанокремнезема на основе гидротермальных растворов с определенными физико-химическими параметрами технологии производства золь и нанопорошков на стадии мембранного концентрирования и криохимической вакуумной сублимации.

Достоверность результатов работы обеспечивается результатами применения современных адекватных методов исследования, результаты которых взаимно дополняют динамического рассеяния света, электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазового анализа, малоуглового рентгеновского рассеяния, диффузионной аэрозольной спектрометрии 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 автором.

Представленная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов по формуле и области исследования.

Практическое значение результатов работы состоит в следующем:

1. Разработана технологическая схема получения нанокремнезема на основе гидротермальных растворов.

2. Получены основные физико-химические характеристики образцов нанокремнезема: размер частиц, удельная площадь поверхности, объем и диаметр пор, поверхностная плотность силанольных групп, содержание примесных компонентов, др.

3. Показано что нанодобавки SiO_2 , полученные по предложенной технологии, обеспечивают повышение скорости набора прочности растворов и бетонов, повышение предела прочности при сжатии в ранние сроки и марочном возрасте.

Положительные заключения на применение нанодобавок SiO₂ для повышения прочности бетона получены в БГТУ им. Б. Г. Шухова (г. Белгород) и в специализированном научно-исследовательском, проектно-конструкторском и технологическом строительном институте ДальНИИС РААСН (г. Владивосток). На основании заключения ДальНИИС РААСН разработаны технические условия на применение золя SiO₂ как наномодификатора бетонов ТУ 2111-001-97849280-2014 (сертификат соответствия на наномодификатор № РСС RU.ПР75.Н000023).

Редакционный анализ диссертации показал, что она представляет собой законченный текст с логичной структурой, изложенный простым лаконичным языком. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

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

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. В п.1 «научной новизны» следовало бы указать (конкретизировать) диапазон продолжительности поликонденсации ортокремниевой кислоты в гидротермальной среде.
2. В 1-ой главе автор приводит различные методы извлечения из гидротермальных растворов полезных химических соединений. При этом в явном виде не указаны аналоги – проекты мембранного извлечения кремнезема из гидротермальных растворов.
3. Не понятно, из каких предпосылок исходили при выборе количества введенного коагулянта в 1-6 сериях эксперимента (раздел 3.1).
4. В работе рассматриваются процессы криохимического вакуумного сублимирования золь для получения нанопорошков кремнезема, но не указывается «стойкость» этих криогранул, не даны рекомендации по введению

их в различные матрицы. Автор не указывает преимущества использования вакуумной сублимации для получения порошков из концентрированных золь по сравнению с коагуляцией, флокуляцией. Нет рекомендаций, что лучше использовать золи или нанопорошки кремнезема для каждого конкретного применения.

5. Отмечается небрежность в терминологии, например, «прочность на раздир», «трехкальций силикаты», «компоненты цементного замеса», «разбивка порошков на типы» (вместо классификации), «частица C-S-H», «гель C-S-H удерживает бетон», некорректное название таблиц, например таблицы 5.2 «Процент набора прочности...», и др., и при приведении данных в таблицах и на рисунках, например, отсутствуют параметры процесса, время твердения образцов и т.д. Подрисуночная подпись рис. 1.6 (стр. 56 диссертации) не соответствует представленному изображению.

6. Из рис. 4.15 (стр. 158 диссертации) не следует, что размер порошков кремнезема составляет 10 нм, тем более что при изучении дисперсности частиц другим методом (стр. 161) указывается размер 42,3 нм.

7. В самих разделах диссертации идет простая констатация полученных результатов, а не их анализ. И только в выводах по разделам появляется какое-то обобщение. Вывод 5 по диссертационной работе в целом следовало бы конкретизировать.

Общее заключение

Диссертация Горева Дениса Сергеевича является самостоятельно выполненной, актуальной научно-квалифицированной 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 подходы и технические решения для технологии получения нанокремнезема на основе гидротермальных растворов. Результаты, составляющие существо диссертации, получены автором самостоятельно.

Диссертация является завершенной научно-квалификационной работой, которая по своему содержанию, научной и практической значимости, по числу публикаций соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в пп. 9 – 14 «Положения о присуждении ученых степеней», а ее автор, Горев Денис Сергеевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Официальный оппонент,

Профессор кафедры Технологии вяжущих веществ и бетонов
НИУ МГСУ

доктор технических наук, профессор



С. В. Самченко

05.04.2016

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет" (НИУ МГСУ), Институт строительства и архитектуры, кафедра Технологии вяжущих веществ и бетонов
129337 г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, тел. +7 (495) 287-49-14, доб. 22-95, e-mail: SamchenkoSV@mgsu.ru

Подпись С. В. Самченко завершено

ЗАМЕСТИТЕЛЬ НАЧАЛЬНИКА
УПРАВЛЕНИЯ ПО РАБОТЕ
С ПЕРСОНАЛОМ
М. А. КОВАЛЬ

