

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора технических наук, профессора Пучки Олега Владимировича на диссертационную работу Гольцмана Бориса Михайловича на тему «Научные основы ресурсосберегающей технологии термически вспененных алюмосиликатных материалов», представленную на соискание учёной степени доктора технических наук по специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

На отзыв представлены диссертация, изложенная на 376 страницах машинописного текста, включая 114 рисунков, 53 таблицы, список цитируемой литературы (312 наименований), 2 приложения, и автореферат диссертации.

Актуальность темы диссертации

Диссертационное исследование выполнено по актуальной научной проблеме - создания пористых алюмосиликатных материалов и изделий с заданным комплексом свойств на основе различных сырьевых материалов природного и техногенного происхождения, а также создание обобщенной модели их структурообразования.

Оценка содержания диссертации и ее завершенности

Диссертация состоит из введения, 6 глав и заключения.

Во введении изложены основные научные положения и новые практические результаты диссертационной работы.

В первой главе проведена систематизация существующих методов вспенивания силикатных материалов, включая технологии с использованием порообразователей, гидратное вспенивание и самовспенивание. На основе анализа литературных данных созданы сводные таблицы технологических параметров и свойств вспененных материалов и определены направления дальнейших исследований, включая изучение взаимодействия компонентов сложных смесей и разработку универсальных моделей, предсказывающих поведение материалов при нагреве.

Вторая глава содержит данные о методологии исследований, включая характеристику исходных сырьевых материалов и модифицирующих добавок и стадии синтеза образцов. Описаны методы физико-химического анализа (РФА, ДСК, микроскопия, спектроскопия и др.), а также описана авторская установка для исследования динамики термически обусловленных процессов в режиме реального времени (*in situ*), позволяющей визуализировать этапы вспенивания.

Третья глава. Исследование процессов получения пеностекла с использованием комплексной порообразующей смеси. В главе изучено взаимодействие жидкого стекла и глицерина как комплексного порообразователя при термической обработке. Установлено, что жидкое стекло выполняет защитную функцию, предотвращая преждевременное воспламенение глицерина и способствуя формированию пиролитической углеродной фазы. Выявлены три зоны активного газовыделения, соответствующие испарению воды, испарению глицерина и его разложению с образованием оксидов углерода.

Предложена модель формирования углеродной нанофазы, которая вплавляется в стекломассу и участвует в окислительно-восстановительных реакциях, обеспечивая дополнительное вспенивание при высоких температурах.

Четвертая глава. Исследование процессов поризации силикатных смесей по технологии «самовспенивания» и влияния модифицирующих добавок-плавней. Глава посвящена изучению возможности получения пористых материалов из золошлаковых отходов ТЭС без введения традиционных порообразователей. Установлено, что вспенивание происходит за счет взаимодействия остаточного углерода («недожога») с оксидом железа, что подтверждается изменением цвета материала и термодинамическими расчетами. Исследовано влияние индивидуальных и совместных добавок буры и фторида натрия на процессы спекания и плавления. Выявлено оптимальное соотношение плавней, позволяющее получить равномерную пористую структуру с плотностью 378 кг/м^3 , причем бура обеспечивает стабильность на начальных этапах, а фторид интенсифицирует вспенивание при максимальных температурах.

Пятая глава. Вспенивание шихт на основе гидратного метода. В главе исследован гидратный механизм вспенивания с использованием щелочного активатора (NaOH) для различных видов природного и техногенного алюмосиликатного сырья. Показано, что взаимодействие щелочи с сырьем приводит к образованию геля щелочных гидросиликатов, дегидратация которых при нагревании сопровождается выделением паров воды и формированием пористой структуры. Дополнительное введение глицерина и фторидно-боратных плавней позволяет снизить плотность материалов до значений менее 200 кг/м^3 . На основе анализа диаграммы состояния $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ обоснован выбор составов для различных типов сырья, а также определены оптимальные температурные режимы вспенивания.

Шестая глава. Создание моделей порообразования при термической обработке алюмосиликатного сырья и их проверка. В главе обобщены полученные результаты и разработаны эмпирические модели, описывающие фазово-структурные изменения при термообработке шихт. Предложена модель взаимодействия «стеклопорошок – жидкое стекло – глицерин». Доказана возможность использования спектра органических соединений в качестве альтернативы глицерину. Разработана единая модель влияния фторидно-боратных флюсующих смесей на размягчение алюмосиликатного каркаса. Создана модель формирования пористой структуры по гидратному механизму, а также предложена универсальная трехкомпонентная композиция «плавень – вспениватель – активатор», позволяющая адаптировать технологию к различным видам сырья.

Заключение содержит научные практические результаты диссертационных исследований в форме выводов, рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.

Диссертация изложена в логической последовательности, формулировки и выводы соответствуют содержанию диссертации.

Автореферат соответствует содержанию и основным положениям диссертации.

Публикации автора: 19 статей в журналах перечня ВАК, 23 в изданиях, индексируемых в международных базах данных, пять патентов РФ на изобретение и одно свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ - полностью и всесторонне отражают научные результаты диссертационной работы.

Обоснованность и достоверность основных положений, результатов и выводов диссертации подтверждается использованием современных методов анализа химического и фазового состава, структуры и физико-механических свойств материалов, использованием современного оборудования и соответствием результатов известным научным данным.

Новизна исследования и полученных результатов диссертации

1. Выявлены механизмы ингибирования пенообразования в системе «жидкое стекло – глицерин», обусловленные химическим взаимодействием компонентов, изменением теплоемкости и поверхностного натяжения смеси. Установлено, что предотвращение преждевременного выгорания глицерина достигается при соотношении дегидратированного жидкого стекла к глицерину выше 1:1, а при избытке глицерина (ниже 70:30) наблюдается самовоспламенение и горение образцов.
2. Установлена закономерность формирования углеродной нанofазы при термообработке пеностекольных шихт, включающая последовательный разрыв С-Н и С-О связей в глицерине, образование газообразных оксидов и аморфного sp^2 -углерода, который при окислительно-восстановительном взаимодействии с сульфат-ионами и оксидом железа (III) обеспечивает интенсивное газовыделение и вспенивание.
3. Определены этапы термической трансформации трехкомпонентной смеси «стеклопорошок – жидкое стекло – глицерин», включающие последовательное испарение физически связанной и силанольной воды, испарение и частичное улетучивание глицерина, его разложение с образованием углеродной фазы, спекание, вспенивание и оседание пены. Установлены температурные интервалы активного газовыделения и подтверждена защитная функция жидкого стекла, обеспечивающая формирование пиролитического углерода.
4. Сформулированы особенности гидратного механизма вспенивания алюмосиликатного сырья, заключающиеся в образовании геля щелочных гидросиликатов, его дегидратации с выделением паров воды и последующем спекании смеси геля и непрореагировавших частиц, ее плавлении и вспенивании. Доказано, что дополнительное введение глицерина стабилизирует пористую структуру и повышает пористость, а формирование щелочных гидросиликатов предотвращает преждевременное разложение глицерина.
5. Установлены закономерности воздействия фторидно-боратных флюсующих смесей на термические превращения алюмосиликатных материалов,

включающие деполимеризующий эффект оксида натрия, разрыхление структуры и увеличение микрогетерогенности, формирование низкотемпературного расплава за счет оксида бора и снижение вязкости низкополимеризованной фазы под действием фторида натрия. Доказан синергетический эффект совместного введения $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и NaF , обеспечивающий комплексную интенсификацию спекания, плавления и вспенивания на всех этапах термообработки.

6. Обоснована возможность порообразования при термообработке золошлаковых отходов ТЭС по механизму «самовспенивания», включающему снижение вязкости смеси при введении плавней, газовыделение за счет взаимодействия оксидов железа с углеродом, образование и рост закрытых пор, а затем их коалесценцию при критическом снижении вязкости. Показано, что склонность к самовспениванию возрастает с увеличением содержания аморфной фазы, обладающей повышенной реакционной способностью.

7. Экспериментально подтвержден разработанный комплекс эмпирических моделей, описывающих фазово-структурные изменения при термообработке шихт. Верификация моделей подтвердила возможность использования спектра органических соединений в качестве эффективных порообразователей, вспенивание несиликатных матриц при введении восстанавливающего компонента и реализацию разработанной технологии для различных видов алюмосиликатного сырья с применением трехкомпонентной смеси «плавень – вспениватель – активатор».

Значимость для науки и практики полученных результатов

- Детализированы механизмы взаимодействия многокомпонентных порообразующих смесей, включая синергетический эффект гидратного и углеродного газовыделения. Впервые описаны этапы формирования и трансформации углеродной нанофазы в пеностекольных шихтах, установлена ее роль как стабилизатора пены и источника дополнительного газообразования за счет окислительно-восстановительных реакций с сульфат-ионами и оксидом железа.

- Раскрыта роль остаточного углерода и оксидов железа в процессах газовыделения при термообработке золошлаковых материалов, установлена корреляция между содержанием аморфной фазы и склонностью к самовспениванию. Эти результаты дополняют теоретические основы переработки промышленных отходов с получением строительных материалов.

- Сформулированы закономерности воздействия фторидно-боратных флюсующих смесей на трехмерные алюмокремнекислородные каркасы, включающие разрыхление решетки оксидом натрия, внедрение оксида бора с образованием новых боросиликатных связей и пластификацию низкополимеризованной фазы фторид-ионами.

- Разработан комплекс моделей, описывающих динамику формирования пористой структуры в зависимости от состава шихты, температурно-временных параметров и характеристик расплава. Высокая предиктивная способность моделей подтверждена для спектра природного и техногенного сырья.

- Разработана научно обоснованная технология производства термически вспененных алюмосиликатных материалов, отличающаяся снижением энергозатрат за счет применения эффективных флюсующих смесей (снижение температуры вспенивания на 100 °С) и использованием жидких порообразователей, упрощающих подготовку шихты. Оптимизированный режим термообработки позволяет получать материал плотностью 208 ± 7 кг/м³ при снижении себестоимости.

- Доказана возможность использования широкого спектра природных (диатомит, опока, кварцевый песок, полевой шпат) и техногенных (золшлаки ТЭС, стеклобой) материалов для производства пористых теплоизоляционных изделий. Предложенная трехкомпонентная смесь «плавень – вспениватель – активатор» позволяет адаптировать технологию к любому типу алюмосиликатного сырья.

- Проведена успешная опытно-промышленная апробация технологии гранулированного пористого силикатного материала на предприятиях АО «ОЭЗ «ВладМиВа», ООО «Рост-Транс», ООО ИТЦ «ДонЭнергоМаш», что подтверждает ее технологическую реализуемость и готовность к внедрению.

Научные результаты диссертационной работы являются новым научным направлением создания основ синтеза термически вспененных алюмосиликатных материалов на основе спектра природного и техногенного сырья, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие направления производства энергоэффективных и экологически безопасных строительных теплоизоляционных материалов.

Замечания и рекомендации

1. По результатам исследований автор на стр. 160. указывает на вторичность качества исходного глицеринового сырья, поскольку основной вклад во вспенивание вносит углеродная нанофаза, формируемая при термообработке органического порообразователя и рекомендует использовать очищенный технический глицерин или глицериновый побочный продукт от производства биодизеля. Однако в работе использует чистый глицерин по ГОСТ 6295-75. Поэтому данное утверждение бездоказательно, так как выход нанофазы может быть совсем иным, чем от чистого глицерина. Кроме того, жидкое стекло, используемое во вспенивающей композиции, содержит 10,1 мас.% СаО, который также выступает в роли газообразователя и способствует вспениванию материала. На это косвенно указывает и двумодальное распределение на гистограммах распределения долевого объема пор по размеру (рис. 3.45). Поэтому, в данном случае при использовании комплексного газообразователя, по результатам проведенных исследований утверждение о решающем вкладе глицерина в процесс вспенивания не совсем корректно. Это очень серьезное заявление и оно требует детального научного объяснения.

2. В табл.6.7 (стр. 300) при температуре 800 °С указано полное расплавление кварцевого песка, что при такой температуре невозможно, так как кварц имеет несколько полиморфных модификаций и при данной температуре находится в форме α -кварца. Поэтому не совсем понятен выбор для синтеза

пеностекла в интервале температур 800-900 °С тугоплавких фазовых составов на диаграмме $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-NaO}$.

3. Автор на рис. 6.12 стр. 288 демонстрирует внутреннюю структуру образцов, синтезированных в интервале 200-300 °С по одностадийной технологии фосфатного стекла. Однако, структура на рисунке не просматривается. Не понятен и выбор состава Ф9 в качестве оптимального, автор не приводит обоснованных критериев.

4. Автор в экспериментальных исследованиях влияния совместного введения фторидно-боратных смесей в пенообразующую смесь приводит результаты в виде рисунков 4.10 и 4.11. На рис. 4.10 рассмотреть структуру образцов невозможно из-за малого размера, а на рис. 4.11 дано изменение плотности образцов от температуры вспенивания и количества вводимых фторидно-боратных смесей, но не указана высота вспененных образцов или коэффициент вспенивания. Это затрудняет понимание процесса в целом.

5. Автор на стр.273 утверждает, что вспенивание образцов при разной температуре влияет на структуру материала и более предпочтительна загрузка при температуре 600 °С. Однако, микроструктура состава W8G2 с загрузкой в печь при температуре 25°С представлена преимущественно замкнутыми порами среднего размера от 223 мкм до 512 мкм, в сумме составляя 64 % от общего объема пор. Минимально фиксируемый размер составляет 78 мкм, а максимальный – 3169 мкм. А при загрузке в печь образца при температуре 650 °С максимальный размер пор достигает 817 мкм, их количество в максимальном диапазоне 747-817 мкм составляет 1,28 % от всего объема образца. Минимальный размер пор находится в диапазоне 114-185 мкм, в процентном соотношении – 8 % от общего количества пор. Основной тип пористой структуры (24 %) представлен замкнутыми порами размером 290 мкм. Замкнутой, хотя и неравномерной пористости больше при загрузке при 25 °С. Поэтому не совсем понятно, какой материал планировали получить на выходе – с преобладающей закрытой или открытой пористостью.

6. Не понятна логика проведения экспериментов, представленных в разделе 6.2. Создание химической и, соответственно, термической неоднородности при вспенивании в образце в полной мере не даст представление о их совместном взаимодействии при вспенивании, так как разное поверхностное натяжение в слоях и различный прогрев и выделение газовой фазы будут искажать воздействие каждого компонента и приводить к неверным выводам. Кроме того, не ясен смысл представления на рис. 6.3 внутренней структуры и микроанализа синтезированных образцов в таком мелком масштабе.

7. Модель представленная на рис.6.1 стр.266 не подразумевает образование пор за счет выделение газовой фазы при взаимодействии компонентов пенообразующей смеси, а только образование газовой фазы за счет капсуляции воздушных пор при приготовлении шихты.

8. Автор не указывает на каком предприятии произведен использованный им стеклорой состава БТ-1(стр.159), утверждая, что данное стекло на основе содовой шихты (стр. 119). Однако ГОСТ 34382-2017 допускает содержание SO

до 0,5% . Поэтому и ощущается после синтеза запах сероводорода, а, следовательно, использовано сульфатное стекло с активным окислителем.

9. На стр. 309 автор утверждает, что время выдержки при температуре вспенивания не оказывает в сравнении с температурой влияние на структуру материала. Однако, в технологии получения пеностекла температурно-временной режим вспенивания, окислительно-восстановительный потенциал шихты, удельная поверхность компонентов, поверхностное натяжение и вязкость играют решающую роль в получении качественного продукта. Автор не уделил должного внимания процессам измельчения природных и техногенных материалов, применяемых для синтеза пористых материалов, поэтому не понятно, какие теплотехнические, механические или иные эксплуатационные параметры позволят внедрить разработанные материалы в промышленность.

10. В диссертационной работе встречаются некоторые неточности и опечатки. К примеру, во второй главе не указаны органические соединения, используемые в качестве порообразователей и стекло $K_2O-CaO-P_2O_5$, нечеткие или мелкие рисунки (рис.4.4, 4.5, 4.8, 5.2, 5.3, 5.4, 6.3, 6.12), не использованы методы математического планирования эксперимента, не указаны прочностные и теплофизические характеристики синтезированных материалов, в работе, присутствуют неточности терминологии, к примеру, указывается, поровая стенка, в другом межпоровая перегородка; авторская порообразующая смесь – вспенивающая композиция и т.д. В таблице 4.4 не приведены данные по расшифровке результатов рентгенофазового анализа и на рис. 4.7 не обозначены дифракционные максимумы, что не позволяет понять, какие выводы автора подтверждают не приведенные результаты.

Заключение

Диссертация Гольцмана Б.М. «Научные основы ресурсосберегающей технологии термически вспененных алюмосиликатных материалов», является научно-квалификационной работой, в которой на основании проведенных автором исследований изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны, а именно, разработаны основы технологии термически вспененных алюмосиликатных материалов на основе спектра природного и техногенного сырья.

Диссертационная работа соответствует критериям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции Постановления Правительства Российской Федерации от 25.01.2024), с учетом соответствия паспорта специальности, а ее автор, Гольцман Борис Михайлович, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Даю свое согласие на включение моих персональных данных в документ, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент:

Доктор технических наук (05.17.11 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов), профессор, заведующий кафедрой «Стандартизация и управление качеством» ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»



Пучка
Олег Владимирович

« 25 » мая 2026 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» (БГТУ им. В.Г. Шухова)

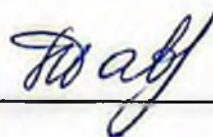
Адрес: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, д. 46

Телефон: +7 (4722) 23-05-18

E-mail: oleg8a@mail.ru Сайт: <https://bstu.ru/>

Подпись Пучки Олега Владимировича ЗАВЕРЯЮ

Проректор по научной и инновационной деятельности



/Г.М. Давыденко/