

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук,
чл.-корр. РАН

Немудрый Александр Петрович

«05» ноября 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

О диссертационной работе Акимочкиной Галины Валерьевны «СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСНЫХ МИКРОСФЕР ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОЛ», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ

Работа выполнена в Институте химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук».

Актуальность темы исследования

Тепловые электростанции в процессе пылевидного сжигания угля, образуют большие объемы зольных отходов. Согласно данным Минэнерго России, к 2024 году на специализированных золоотвалах накоплено порядка 1,3 млрд. тонн отходов, при этом ежегодно образуется около 18 млн. тонн, из которых повторно применяется около 30%. В зависимости от типа и условий сжигания угля в золе содержится до 40% дисперсных частиц размером менее 10 мкм. Эти частицы относятся к антропогенным загрязнителям атмосферы, особо опасными считаются частицы размером менее 2,5 мкм. Дисперсные микросферы включают оксиды кремния, алюминия, кальция, железа с высоким содержанием стеклофазы, которые можно использовать в керамическом производстве. Значительное сокращение объемов зольных отходов и экологически опасных дисперсных частиц становится возможным за счет вовлечения в переработку микросфер определенного состава размером <10 мкм.

Актуальность работы обуславливается растущим спросом на новые материалы, поиском инновационных технологических решений для их создания, необходимостью защиты окружающей среды за счет перехода к перспективным технологиям переработки техногенных отходов, решения экологических проблем угольной энергетики.

Научная новизна

Впервые определены ключевые стадии процесса выделения из энергетических зол, образующихся при сжигании разных типов углей, узких фракций дисперсных микросфер

определенного состава со средним диаметром от 1 до 10 мкм, включающие аэродинамическую классификацию и магнитную сепарацию.

Установлены общие закономерности изменения химического и фазового состава фракций дисперсных микросфер в зависимости от их размера и типа сжигаемого угля. Определены структурообразующие минеральные прекурсоры дисперсных микросфер РМ10, образующихся при сжигании каменных и бурых углей.

Впервые установлены термохимические и фазовые превращения дисперсных микросфер макрокомпонентного состава в системе $[\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--FeO}]$ и $[\text{CaO--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--FeO}]$ при формировании стеклокерамических материалов на их основе. Определены условия получения материалов с повышенной прочностью, заданной пористостью, химической стойкостью и магнитными свойствами. Выявлена зависимость физико-химических характеристик стеклокерамических материалов от условия их формирования, размера и состава дисперсных микросфер энергетических зол. Установлено, что с увеличением температуры обжига возрастает кажущаяся плотность стеклокерамических образцов на основе дисперсных микросфер, снижаются водопоглощение, открытая пористость и размер пор, одновременно повышаются прочность и кислотоустойчивость.

Структура и содержание диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, 4-х глав, выводов, списка цитируемой литературы из 225 наименований. Работа изложена на 160 страницах, содержит 40 рисунков, 26 таблиц, 6 приложений.

Во **Введении** обоснована актуальность диссертации, сформулированы цель и основные задачи исследования. Показана научная новизна и практическая значимость работы. Приведены положения, выносимые на защиту. Описан личный вклад автора, апробация работы и дано описание структуры диссертации.

В первой главе представлен литературный обзор по темам: классификация керамических материалов, их строение и свойства, сырье для производства, стадии керамической технологии. Рассмотрены характеристики энергетических углей, обобщены и проанализированы термохимические преобразования минеральных компонентов углей в процессе сжигания и возможные маршруты образования компонентов летучих зол. Приведена классификация летучих зол и основные направления их использования. Сделан вывод о перспективности выделения дисперсных микросферических компонентов летучих зол, проведен анализ характеристик керамических материалов, полученных на основе летучих зол.

Состав энергетических зол неоднороден и значительно варьируется, поэтому золы традиционно рассматривают как сырье низкого технологического уровня, которое используют при дорожном строительстве, рекультивации горных выработок, производстве цементного клинкера. Качественное разделение летучих зол на фракции определенного размера и состава позволяет превратить крупнотоннажные отходы теплоэнергетики в ценное минеральное сырье техногенного происхождения.

Автором был сделан вывод о недостаточной информации в литературе о способах выделения из летучих зол дисперсных фракций определенного размера, состава и строения, характеризующихся воспроизводимыми физико-химическими характеристиками, а потенциал микросфер энергетических зол, как основы функциональных и композитных материалов, определяется возможностью стабилизации их состава и, соответственно, свойств.

Во второй главе приведены характеристики выбранных исходных зол, описаны методы исследования и методики проведения экспериментов.

В третьей главе изложена основа аэродинамического разделения летучих зол на фракции с требуемым размером частиц и определенным составом, приведены результаты исследования их состава и строения, в том числе на уровне индивидуальных глобул.

В четвертой главе рассмотрены термохимические и фазовые превращения, происходящие в образцах дисперсных микросфер в процессе твердофазного синтеза, представлены результаты получения стеклокерамических материалов, проанализированы характеристики полученных образцов.

Основные задачи работы включали определение ключевых стадий процесса выделения узких фракций дисперсных микросфер из энергетических зол, образующихся при сжигании каменных и бурых углей, исследование физико-химических характеристик дисперсных микросфер макрокомпонентного состава, включающего оксиды кремния, алюминия, кальция и железа, как основы для получения стеклокерамических материалов, получение стеклокерамических материалов на основе фракций дисперсных микросфер, тестирование свойств полученных материалов с определением стандартных показателей в зависимости от целевого назначения.

В качестве сырья для получения узких фракций дисперсных микросфер были использованы летучие золы от пылевидного сжигания каменного угля Экибастузского и Кузнецкого бассейнов и бурого угля Канско-Ачинского бассейна, а именно, летучие золы Рефтинской ГРЭС (Свердловская область), Московской ТЭЦ-22 и Красноярской ТЭЦ-2.

Фракции микросфер на основе кремния, алюминия, железа макрокомпонентного состава $[\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--FeO}]$ были выделены на Московской ТЭЦ-22 и Рефтинской ГРЭС.

Фракции микросфер на основе оксидов кальция, кремния, алюминия, железа макрокомпонентного состава $[\text{CaO--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--FeO}]$ были выделены на Красноярской ТЭЦ-2.

На основе этих зол были получены три серии узких фракций микросфер макрокомпонентного состава $[\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--FeO}]$ и $[\text{CaO--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--FeO}]$ со средним диаметром в интервале до 2,5 мкм (PM2.5) и от 2,5 до 10 мкм (PM10). Отбор производился из зол-уноса с различных полей электрофильтров. Выделение фракций дисперсных микросфер проводили по технологической схеме, включающей стадии аэродинамической классификации и магнитной сепарации. С целью стабилизации химического состава фракции дисперсных микросфер подвергали отжигу от частиц несгоревшего углерода, отдельные образцы – кислотной обработке в смеси концентрированных азотной и соляной кислот.

Была выполнена детальная характеристика всех выделенных фракций (определены насыпная плотность, распределение частиц по размерам, морфология частиц, компонентный состав, зависимость насыпной плотности фракций от размера частиц, исследован фазовый состав).

Для определения минеральных прекурсоров, термохимические превращения которых приводят к образованию дисперсных зольных частиц, выполнено систематическое исследование брутто-составов более 500 индивидуальных микросфер размером 1-2 мкм всех трех типов фракций.

Был проведен сравнительный анализ взаимосвязи концентраций макрокомпонентов и установлены корреляционные зависимости $[\text{SiO}_2] = f[\text{Al}_2\text{O}_3]$, которые позволили определить, что структурообразующими минеральными прекурсорами дисперсных микросфер,

образующихся при сжигании каменного угля Экибастузского бассейна, являются NH_4 -иллит и монтмориллонит, а также изоморфные смеси смешанослойных минералов ряда «иллит – монтмориллонит» с различной степенью катионного замещения железом. В образовании дисперсных микросфер летучих зол от сжигания каменного угля Кузнецкого бассейна ключевую позицию занимают полевые шпаты и К-иллит. Минеральными прекурсорами дисперсных микросфер, образующихся при сжигании бурых углей Канско-Ачинского бассейна, являются полевые шпаты, в большей степени анортит, и комплексные Ca,Mg,Fe -гуматы.

На основе дисперсных микросфер получены стеклокерамические материалы методом прямого спекания при 1000, 1100, 1150 и 1200°C. У полученных материалов определяли коэффициент спекания, кажущуюся плотность, водопоглощение, открытую пористость, предел прочности при сжатии, кислотоустойчивость. Эксплуатационные характеристики стеклокерамических материалов в значительной степени определяются их минерально-фазовым составом. Анализ составов индивидуальных микросфер показал, что они находятся в областях первичной кристаллизации традиционных для керамических материалов фаз: муллит, волластонит, анортит, геленит, ларнит.

На основе фракции микросфер Рефтинской ГРЭС с $d_{cp} = 3$ мкм получены высокопористые облегченные композиты (открытая пористость 44-52%, кажущаяся плотность 1,2-1,3 г/см³) с однородной микропористой структурой (размер пор 0,1-0,8 мкм) прочностью 20-36 МПа. СЭМ изображения срезов образцов демонстрируют легкую консолидацию глобул с сохранением после высокотемпературной обработки микросферической формы. Характеристики стеклокерамических материалов, полученных на основе фракций дисперсных микросфер летучих зол от сжигания каменных углей, удовлетворяют стандартным показателям плотности и пористости для строительной керамики.

Фракции дисперсных микросфер Московской ТЭЦ-22 в зависимости от размера частиц и температуры керамического синтеза перспективны как для получения материалов с разной степенью пористости, так и прочных высокоплотных керамик. Полученные на их основе керамические мембраны характеризуются высокими значениями жидкостной проницаемости до 1194 л/(м²·ч·бар). Фильтрационное тестирование показало, что коэффициент задержания дисперсных частиц микрокремнезема с $d_{cp} = 1,9$ мкм составил 0,99, кислотоустойчивость – 96-99%. После механической очистки керамические фильтры пригодны для повторного использования.

В работе проведено детальное исследование термохимических и фазовых превращений микросфер с помощью различных физико-химических методов: СЭМ, Мессбауэровская спектроскопия, ДСК-ТГА и РФА, измерены магнитные свойства; фазовый состав исходных и модифицированных узких фракций микросфер определяли с помощью полнопрофильного анализа дифрактограмм по методу Ритвельда, причем структурные параметры и содержание кристаллических фаз определены и уточнены методом минимизации производной разности (МПР).

Теоретическая и практическая значимость

Предложены и реализованы ключевые стадии процесса выделения фракций дисперсных микросфер со средним диаметром от 1 до 10 мкм из энергетических зол от сжигания каменных и бурых углей, включающие аэродинамическую классификацию и магнитную сепарацию.

Определено, что во фракциях дисперсных микросфер от сжигания каменного угля содержание макрокомпонентов оксидов кремния, алюминия и железа составляет 92-98, муллита – 3-21, кварца – 2-18, стеклофазы – 64-94 мас. %; во фракциях дисперсных микросфер от сжигания бурого угля – оксидов кальция, кремния, алюминия и железа – 80-89 мас. %, кристаллических кальцийсодержащих фаз – 35-49, стеклофазы – 41-51 мас. %.

Установлено, что структурообразующими минеральными прекурсорами дисперсных микросфер РМ10 летучих зол от сжигания каменного экибастузского угля являются NH_4 -иллит, монтмориллонит и изоморфные смеси смешанослойных минералов ряда «иллит – монтмориллонит», каменного кузнецкого угля – полевые шпаты и К-иллит, бурого канско-ачинского угля – полевые шпаты и комплексные $\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}$ -гуматы.

Показано, что в процессе формирования стеклокерамических материалов на основе дисперсных микросфер летучих зол, полученных от сжигания каменных углей, при 1100°C содержание муллита увеличивается до 16-40 мас. %, образуется кристобаллит и анортит в количестве 2-34 и 3-7 мас. %, соответственно; при температуре 1200°C в керамических материалах на основе дисперсных микросфер летучих зол от сжигания бурых углей образуются фазы ларнита, йелимита и тернесита в количестве 47, 15 и 4 мас. %, соответственно, содержание Fe-шпинели увеличивается от 2 до 21 мас. %.

Разработан эффективный способ переработки дисперсных микросфер энергетических зол в стеклокерамические материалы оптимальной структуры с комплексом требуемых показателей в зависимости от назначения. Полученные материалы можно применять для создания теплоизоляционной керамики, высокоэффективных микрофльтрационных мембран, тонкой и высокоплотной керамики, магнитомягких композитов (с величиной коэрцитивного поля 25 Ое).

Достоверность результатов обеспечивается использованием комплекса экспериментальных методов исследования, воспроизводимостью результатов, соответствием результатов, полученных с помощью различных методов, сопоставлением экспериментальных данных с теоретическими представлениями и литературными данными исследований в данной области.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Тема диссертации соответствует паспорту научной специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ, а изложенный материал и полученные результаты соответствуют п. 4. «Способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты; п. 9 «Разработка оптимальных структур и конструкций, а также инновационных технологий изготовления материалов с заданными потребительскими и технико-экономическими показателями для обеспечения снижения затрат на организацию их производства и повышение качества продукции».

Основное содержание работы опубликовано в 11-ти статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, а также представлено в материалах 4-х профильных международных и российских конференций.

Степень обоснованности научных положений и выводов, сформулированных в диссертации

Все научные положения и выводы, представленные в диссертационной работе, сформулированы грамотно и четко и в полной мере отражают результаты работы.

Работа обладает единством, ее структурные части хорошо взаимосвязаны друг с другом, выводы сделаны на основе достоверных экспериментальных данных, которые не противоречат основным научным закономерностям. Автореферат соответствует диссертационной работе, отражая ее суть.

Вместе с тем имеется ряд замечаний и вопросов.

1. В тексте присутствуют опечатки.
2. Используется термин: «спектральная линия на полуширине». Обычно используют термины «полуширина» или «ширина на половине высоты».
3. В таблицах с мессбауэровскими параметрами указано, что приводятся значения квадрупольных сдвигов ($\Delta/2$) для компонент спектра, в то время как конкретно для дублетов в действительности приводятся значения квадрупольных расщеплений (Δ).
4. На рисунках 4.15, 4.16 число секстетов в модели разложения спектра (а) не соответствует построенному распределению сверхтонких полей (с). К примеру, мессбауэровский спектр исходного образца дисперсных микросфер К-2 разложен на три секстета и два дублета. Визуально такое разбиение на подспектры кажется верным, однако, исходя из картины распределения сверхтонких полей $P(H)$, можно предположить, что секстетов значительно больше. Возможно, распределение построено некорректно.
5. Автор пишет «По совокупности данных химического анализа и количественного рентгенофазового анализа был проведен расчет состава стеклофазы узких фракций дисперсных микросфер» и приводит значения в соответствующих таблицах с точностью до второго знака после запятой в процентах (т.е. до 0,01%). Как вычислялась погрешность измерений для итоговых значений и в рамках методов химического анализа, и РФА?
6. Учитывая, что золы могут содержать достаточно значимое количество тяжелых металлов, не наблюдал ли Автор эффекты допирования или интеркаляции этих элементов в макроскопические фазы?
7. На рисунке 4.7 хорошо виден «шум» на дифрактограммах, особенно в сравнении с рисунками 4.6 и 4.8. Чем Автор объясняет его появление, учитывая отжиг при 1100°C, и насколько он мешает определению фаз исследуемых образцов?

Заключение

Сделанные замечания не снижают положительное впечатление о диссертационной работе Акимочкиной Галины Валерьевны.

По актуальности, новизне, теоретической и практической значимости, объему проведенных исследований и уровню обсуждения полученных результатов диссертационная работа «СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСНЫХ МИКРОСФЕР ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОЛ» полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям «Положения о присуждении ученых степеней» (Раздел II, пункты 9-11, 13, 14), утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (в действующей редакции), а ее автор

Акимочкина Галина Валерьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Отзыв обсужден и одобрен на научном семинаре Лаборатории методов синхротронного излучения в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск (протокол № 1 от 5 ноября 2025 г.).

Отзыв ведущей организации на диссертацию Акимочкиной Галины Валерьевны составили:

Главный научный сотрудник Лаборатории методов синхротронного излучения, доктор химических наук, специальность – 02.00.21 - Химия твёрдого тела

 Толочко Борис Петрович
2, e-mail: b...@l.ru

Старший научный сотрудник Лаборатории методов синхротронного излучения, кандидат химических наук, специальность – 02.00.04 - Физическая химия

 Коротаева Зоя Алексеевна
-17, e-mail: z.l@l.ru

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск), юридический адрес: ул. Кутателадзе, д. 18, Новосибирск, 630090.

Телефон (383) 332-40-02, факс (383) 332-28-47

E-mail: secretary@solid.nsc.ru, <http://www.solid.nsc.ru>

Согласны на обработку персональных данных.

 Толочко Борис Петрович

 Коротаева Зоя Алексеевна

Подписи Толочко Б.П. и Коротаевой З.А. заверяю:

Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН,
Д.Х.Н.



 Шахтшнейдер Татьяна Петровна