

«Утверждаю»

И.о. проректора по научной работе и
инновациям ФГБОУ ВО «Казанский
национальный исследовательский
технологический университет»,
доктор технических наук, профессор



Р.Р. Сафин

2022 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации по диссертационной работе Аверкиной Анастасии Сергеевны, выполненной на тему: «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ОСАДКОПРЕОБРАЗУЮЩЕГО РЕАГЕНТА НА ОСНОВЕ AgI-SiO_2 » на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ

Диссертационное исследование Аверкиной А.С. посвящено установлению физико-химических основ и разработке технологии синтеза осадкопреобразующего реагента на основе гибридного порошкового материала AgI-SiO_2 . С этой целью были решены следующие задачи:

1. Разработать методы синтеза гибридных порошковых материалов AgI-SiO_2 , где в качестве инертной матрицы используются аморфные кремнеоксидные материалы с различными текстурно-структурными свойствами.
2. Определить влияние метода синтеза на структуру и содержание иодида серебра в составе синтезированного гибридного реагента.
3. Изучить зависимость текстурно-структурных особенностей, морфологических и реологических свойств полученных порошковых материалов от способа их синтеза.
4. Исследовать влияние способа синтеза гибридных порошковых материалов AgI-SiO_2 на технические (эксплуатационные) характеристики гибридных порошковых материалов AgI-SiO_2 .
5. Изучить активность гибридного порошкового материала AgI-SiO_2 при разрушении переохлажденного и теплого тумана. Оценить термоустойчивость кристаллических структур иодида серебра в составе синтезированного гибридного реагента.

Актуальность темы

Большой вред сельскому хозяйству во всем мире наносит ежегодно град. Его можно предотвратить, используя специальные противогородовые средства. В последнее время эти же средства стали применять для вызывания искусственных осадков, предотвращения туманов и т.п. Основу противогородовых средств составляет иодид серебра, структура которого схожа со структурой льда. Поэтому иодид серебра может выступать в виде зародышей кристаллов льда. В результате вместо небольшого количества крупных градин в облаке образуется большое количество мелких кристаллов льда, которые тают по мере приближения к земле. Заменить кристаллы иодида серебра на другое вещество пока не удалось, поэтому основная работа ведется на повышение эффективности применения иодида серебра. Исходя из этого диссертационное исследование Аверкиной А.С., посвященное разработке технологии гибридного порошкового материала AgI-SiO_2 является актуальным.

Новизна исследований и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

В работе Аверкиной А.С. теоретически обоснованы положения направленного синтеза осадкопреобразующего реагента на основе гибридного порошкового материала AgI-SiO_2 . Она определила, что применение в качестве инертной матрицы различных видов аморфного диоксида кремния при синтезе гибридных порошков AgI-SiO_2 предложенными методами приводит к преимущественному формированию β -фазы AgI . В частности, она повысила содержание $\beta\text{-AgI}$ в 1,5 - 1,7 раз соответственно в сравнении с содержанием данной кристаллической структуры в составе традиционного иодида серебра.

Соискатель установила, что метод «Гидротермальная темплатная соконденсация (ГТС)» повышает термоустойчивость кристаллических форм иодида серебра, в том числе $\beta\text{-AgI}$, в составе гибридных порошковых материалов AgI-SiO_2 до 1000 °С, причем наибольшая термоустойчивость $\beta\text{-AgI}$ характерна для AgI-SiO_2 на основе мезофазного мезопористого диоксида кремния семейства МСМ и количество кристаллических форм $\beta\text{-AgI}$ в исследуемых образцах превышает их содержание в иодида серебра, полученном по традиционной технологии, в 15,2 - 18,4 раз.

Значимость результатов для науки и практики.

Разработаны технологические схемы получения гибридных порошковых материалов AgI-SiO_2 , обладающих мультифункциональной активностью отношении разрушения воздушных областей, перенасыщенных влагой. Установлено, что синтезированные реагенты могут проявлять активность в отношении разрушения туманов в диапазоне температур от -40°C до $+5^\circ\text{C}$.

Показано, что AgI-SiO_2 , синтезированные методом «МПФ», могут использоваться в качестве реагентов для аэрозольных генераторов, а гибриды AgI-SiO_2 , полученные методом «ГТС» - для высокоэнергетических составов. Определено, что за счет увеличения центров активной конденсации и инициирования нисходящих потоков частиц воды, полученные высокодисперсные твердофазные реагенты AgI-SiO_2 позволят снизить расход дорогостоящего реагента AgI на единицу обрабатываемого объема области атмосферы.

Показано, что количество гибридного порошкового реагента AgI-SiO_2 , потенциально используемого в пиротехнических составах, смесевых твердых ракетных топливах и аэрозольных смесях, будет регулироваться нормативными документами и не превысит количества иодида серебра, полученного традиционной технологией. Установлено, что разработанные неорганические реагенты AgI-SiO_2 и методы их получения удовлетворяют потребности снижения затрат на организацию технологий искусственного управления осадками и обеспечивают эксплуатацию осадкопреобразующих реагентов с заданными потребительскими и технико-экономическими показателями.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты диссертационного исследования Аверкиной А.С. могут быть использованы предприятиями по производству и разработке противогололедных средств (ЧПО им. В.И. Чапаева, НИИПХ), а также вузами, готовящих специалистов по ТНВ и пиротехнике: РХТУ им. Менделеева, КНИТУ г.Казань, СПГТИ(ТУ) г.Санкт-Петербург, ИГХТУ г.Иваново и др.).

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов

Достоверность результатов и обоснованность выводов диссертационного исследования Аверкиной А.С. подтверждены использованием комплекса стандартных современных инструментальных

методов исследования, а также воспроизводимостью экспериментальных данных и проверкой их при практической реализации.

Оценка содержания диссертации, ее завершенность в целом, замечания по оформлению

Диссертационное исследование Аверкиной А.С. представляет собой завершенную работу и оставляет благоприятное впечатление своей завершенностью, обоснованием и обсуждением результатов, возможностью использования этих результатов для разработки технологий, большим объемом проведенных исследований.

В работе разработаны две технологические схемы получения полифункциональных гибридных порошковых материалов AgI-SiO_2 , предназначенных для изменения неблагоприятной метеорологической обстановки, на основе методов пастоформирования «МПФ» и гидротермального синтеза «ГТС», а также изучены физико-химические основы технологий синтеза гибридных порошковых материалов на основе иодида серебра и аморфных кремнеоксидных матриц различных типов.

Соискателем показано, что соотношение $[\text{Ag}]/[\text{Si}]$, при котором инициируется кристаллообразование целевой льдообразующей фазы $\beta\text{-AgI}$ в составе ГПМ AgI-SiO_2 , определяется методом синтеза. Так, при получении AgI-SiO_2 методом «МПФ», независимо от типа инертной матрицы, мольное соотношение компонентов составляет $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,003$.

При получении ГПМ AgI-SiO_2 методом «ГТС» мольное соотношение $[\text{Ag}]/[\text{Si}]$, при котором инициируется кристаллизация $\beta\text{-AgI}$, зависит от типа кремнезёмной матрицы. В этом случае, при получении ГПМ, на основе МСМ-48, при синтезе необходимо брать количество реактивов, чтобы соблюдалась пропорция $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,045$; на основе диоксида кремния с более крупными порами МСМ-41 и SBA-15 - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,08$.

Синтезированные ГПМ AgI-SiO_2 активны в отношении разрушения теплых и переохлажденных туманов. Отмечено, что эффективность ГПМ AgI-SiO_2 при разрушении туманов определяется особенностями кремнеоксидных матриц и зависит от соотношения $[\text{Ag}]/[\text{Si}]$ в составе реагентов.

Термоустойчивость иодида серебра повышается в присутствии диоксида кремния и зависит от мольного соотношения $[\text{Ag}]/[\text{Si}]$ в составе гибридного порошкового материала. Показано, что кремнеоксидная матрица ГПМ AgI-SiO_2 способствует смещению равновесия в сторону образования β -формы при формировании иодида серебра. Получение гибридных порошковых материалов AgI-SiO_2 по предложенным технологическим схемам «МПФ» и «ГТС» позволяет увеличить содержание $\beta\text{-AgI}$ в 1,5 и в 1,7

раз соответственно по сравнению с иодидом серебра, полученным традиционным путем.

Разработанные технологии синтеза гибридного порошкового материала AgI-SiO_2 позволяют создать термоустойчивый реагент, который активен в разрушении туманов в диапазоне от минус 40 °С до плюс 5 °С и обладает и сниженным расходом на объем обрабатываемой области.

Лабораторией ФГБУ «Центральная аэрологическая обсерватория» (г. Долгопрудный, М.О.) подтверждена эффективность разработанных гибридных порошковых материалов AgI-SiO_2 в разрушении переохлажденного водного тумана.

При анализе работы были сделаны следующие замечания.

1. В литературном обзоре желательно было указать какие существуют средства доставки иодида серебра в облако: артиллерийские снаряды, которые при взрыве распыляют иодид серебра в облаке, противогородовые ракеты типа «Алазань» с головной частью, в которой происходит возгонка иодида серебра и распыление его в облаке, противогородовые ракеты типа «Кристалл», где иодид серебра входит в состав ракетного топлива и истекает вместе с продуктами горения из сопла. В каждом из этих случаев есть дополнительные требования к противогородовому компоненту.

2. В главе 6 в технологические схемы включен реактор с ультразвуковой головкой. Указаны частоты 10-16 кГц и время 1 час. Однако в тексте диссертации нет обоснования выбора этих режимов. Воздействие ультразвука может приводить как к разрушению частиц, так и к их укрупнению, поэтому обоснование выбора времени воздействия необходимо.

3. После получения иодида серебра остается раствор нитрата калия. Что соискатель предлагает делать с этим раствором? В технологических схемах он обозначен как сточная вода.

4. В пунктах 4 и 5 Положений, выносимых на защиту, содержатся «Результаты...». Если автор уверен в достоверности своих результатов, то на защиту они не выносятся. Они включаются в научную новизну и практическую значимость.

5. В разделе 6 на С. 162 обозначены формулы 6.1, 6.2, 6.3, но сами формулы не приведены. В результате трудно проверить расчет технико-экономической эффективности.

Основные результаты работы доложены и обсуждены на семи конференциях разного уровня, в том числе международных, опубликованы в

трех статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК для защиты диссертаций, из них две статьи входят в международные научные базы Scopus и Web of Science, включая такой журнал, как «Неорганические материалы». Это свидетельствует о высоком научном уровне полученных автором результатов. Содержание диссертационного исследования достаточно полно освещено в представленных автором публикациях.

Автореферат отражает содержание диссертации.

Заключение

Диссертация Аверкиной А.С. «Физико-химические основы технологии синтеза осадкообразующего реагента на основе AgI-SiO_2 », является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения, имеющие существенное значения для развития технологии неорганических веществ, соответствует критериям, установленным в п.п. 9-12 «Порядка присуждения ученых степеней в ПНИПУ», утвержденного ректором ПНИПУ от 09.12.2021г, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Соискатель Аверкина Анастасия Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ за разработку и научное обоснование технологических решений синтеза осадкопреобразующего реагента на основе гибридного порошкового материала AgI-SiO_2 .

Отзыв рассмотрен на расширенном заседании кафедры технологии неорганических веществ и материалов Казанского национального исследовательского технологического университета (Протокол № 5 от 28.10.2022 г.).

Отзыв составил заведующий
кафедрой технологии
неорганических веществ и материалов
ФГБОУ ВО «КНИТУ»,
доктор технических наук (05.17.07),
профессор

Хацринов Алексей Ильич

Адрес ФГБОУ ВО «КНИТУ»:
420015, г.Казань, ул. К.Маркса, д. 68
office@kstu.ru, KhatsrinovAI@corp.kntu.ru
тел. 8 (843) 2314202, 2314376

