



04.08.15 № 44-4036

на № _____ от _____

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ГУП «Институт
нефтехимпереработки РБ»,
доктор технических наук, профессор,
член-корреспондент АН РБ
Теляшев Эльшад Гумерович

« _____ » 2015 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации - Государственного унитарного предприятия «Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан» на диссертационную работу Хусаинова Азата Наилевича на тему: «Физико-химические закономерности образования наночастиц серы, полученных методами измельчения и химического осаждения», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности: 02.00.04 - физическая химия

Представленная диссертационная работа состоит из пяти глав, выводов и списка литературы из 156 наименований. Общий объем диссертации составляет 135 страниц, включая 53 рисунка и 12 таблиц. Диссертация представляет собой законченное исследование, посвященное разработке методов получения наночастиц серы из водных растворов неорганических полисульфидов и использовании их для создания универсальных гидрофобизаторов долговременного действия для основных неорганических строительных материалов.

1. Актуальность темы выполненной работы

Элементарная сера на протяжении многих лет занимает заметное место в химии и химической технологии, она используется на производство важнейшей для промышленности серной кислоты, в целлюлозно-бумажном

9713

МЫ В НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ С 1956 ГОДА!

производстве, в сельском хозяйстве и во многих других направлениях. Необходимые для нужд промышленности объемы серы восполнялись разработкой месторождений природной серы и использованием сернистого газа возникающего при переделе сульфидных руд. В настоящее время в связи с разработкой месторождений высокосернистых нефти и газа возникла иная ситуация - ежегодное мировое производство нефтегазовой серы превышает 60 млн. тонн, в результате на рынке появилось значительное количество невостребованной серы. В тоже время спрос на основные виды серосодержащей продукции стабилизировался, а в ряде направлений имеет тенденцию к уменьшению благодаря внедрению новых технологий. В создавшейся ситуации представляется весьма актуальной разработка методов использования хорошо известных ценных свойств серы, таких как бактерицидность и гидрофобность для наночастиц серы. Большие научные и практические ожидания в этой чрезвычайно важной для современной промышленности области знаний связываются с использованием методов нанотехнологий. В связи с этим диссертационная работа Хусаинова А.Н., посвященная методам получения и применения наночастиц серы весьма актуальна.

2. Значимость для науки и производства результатов диссертационных исследований автора

Основные научные результаты, полученные автором:

1. Рентгеновским и термическим анализом выявлены существенные различия в свойствах дисперсных частиц серы, полученных измельчением и химическим осаждением из растворов полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов. Показано, что в результате химического осаждения из полисульфидных растворов образуются наночастицы серы с более совершенной структурой с орторомбической симметрией, для которой существенно снижаются температура и энергия полимеризации.
2. Установлено, что использование механически активированной в центробежной мельнице серы в химической реакции получения полисульфидных растворов приводит к существенному увеличению выхода продукта и уменьшению количества отходов.
3. Выявлен единый механизм образования наночастиц серы со средним размером 20 нм путем разбавления полисульфидных растворов водой, или смешиванием с растворами кислот, при соблюдении определенных условий касающихся концентраций полисульфидных и кислотных растворов.
4. Установлены закономерности изменения размеров наночастиц серы,

закрывающиеся в образовании первичных наночастиц со средним размером 20 нм, их укрупнения до частиц со средним размером 300 нм, а впоследствии образования из них более крупных агрегатов размерами 5-50 мкм. Разработана методика регулирования размеров частиц серы в водной среде.

5. Обнаружено, что пропитка пористых неорганических веществ полисульфидным раствором приводит к проникновению раствора в поровое пространство, в дальнейшем, при высыхании раствора, к возникновению на поверхности пор водоотталкивающего наноразмерного покрытия из частиц серы.

Научная новизна выполненной работы определяется тем, что она посвящена мало исследованным вопросам синтеза полисульфидных растворов и получению из них наночастиц серы. Впервые путем сравнения структурных и термических параметров комовой, механически активированной и наноразмерной серы, установлен различный характер протекания в них фазовых переходов плавления и полимеризации. Установлены закономерности образования в водных средах наночастиц серы, последующего их укрупнения в агломераты, разработаны методы регулирования размеров частиц серы и их стабилизации на уровне 20 нм введением спиртов и поверхностно активных веществ. Определены условия выделения из водной среды порошка наночастиц серы смешиванием водных растворов полисульфидов и кислот. Выявлен единый механизм процесса образования наночастиц серы из водных растворов полисульфидов при разбавлении последних водой или смешиванием с раствором кислот, при смешивании порошков полисульфидов с растворами кислот, а также при высыхании раствора полисульфидов в порах неорганических веществ.

Полученные экспериментальные данные позволяют оптимизировать процесс синтеза полисульфидных соединений путем применения серы механически активированной в центробежной мельнице, что позволяет снижать затраты на производство и увеличивать выход целевого продукта. Разработан и запатентован способ получения из полисульфидных растворов порошка наночастиц серы, который может быть использован в качестве действующего вещества при создании эффективных биологически активных препаратов. Впервые водный раствор полисульфида кальция успешно использован в качестве эффективного гидрофобизатора, позволяющего обеспечивать долговременную защиту строительных материалов.

3. Значимость для производства результатов диссертационных

исследований автора

Представленная диссертационная работа содержит результаты экспериментальных исследований физико-химических закономерностей явления интенсивной механической обработки серы в центробежной и шаровой мельницах с добавлением диспергаторов. Показано существенное различие в результатах применения центробежной мельницы для механической активации серы, заключающееся в существенном изменении структурного и термического состояния серы и в значительном увеличении эффективности проведения реакции получения полисульфида кальция. Автор провел подробное исследование процессов синтеза полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов и выделения из них наночастиц серы. Проведено подробное исследование процесса образования наночастиц серы в режиме реального времени, установлен характер изменения размеров частиц во времени за счет процессов агломерации, показана возможность регулирования размеров частиц введением спиртов и поверхностно активных веществ. Разработан и запатентован метод получения наночастиц серы из полисульфидных растворов, а также предложен оригинальный метод использования гидрофобизирующих свойств наночастиц для защиты строительных материалов от проникновения воды. Работа выполнялась на кафедре неорганической химии ФГБОУ БашГУ при поддержке гранта РФФИ № 12-03-97034p_поволжье_a и в «лаборатории инноваций по изучению минерального сырья» ГБУ РБ «НИТИГ АН РБ» в соответствии с государственными научно-техническими программами АН РБ: «Создание и модернизация химических технологий и материалов для инновационного развития экономики Республики Башкортостан» и «Химические технологии и новые материалы для инновационного развития экономики Республики Башкортостан». Работа также поддержана программой целевого финансирования Республики Казахстан «Разработка новых методов получения наночастиц серы для создания технологий производства препаратов различного функционального назначения».

4. Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты диссертационной работы Хусаинова А.Н. рекомендуются к использованию в КНИТУ (г. Казань), РХТУ им. Д.И. Менделеева (г. Москва), СПб химико-технологическом университете (г. Санкт-Петербург), Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН и всем организациям, занимающимся защитой строительных материалов.

5. Личный вклад автора

1. В разработке нового подхода (включающего фундаментальные исследования и технологический подход) позволяющего получать наночастицы серы из полисульфидных растворов, имеющего практическое применение в строительной индустрии и медицине.
2. В разработке нового метода с применением метода механической активации, позволяющего получать концентрированные растворы полисульфида кальция, пригодные для использования в качестве эффективных гидрофобизаторов.
3. В разработке методики получения полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов и исследовании их свойств.
4. Участие в экспериментах по измерению размеров частиц в режиме реального времени и обнаружении закономерностей процессов образования первичных наночастиц серы и их дальнейшего укрупнения определению.
5. Участие в экспериментах по гидрофобизации строительных материалов с применением полисульфида кальция.
6. В проведении рентгеновских и термических исследований микронной и наноразмерной серы.
7. В обсуждении полученных результатов и подготовки их к публикации.

6. Замечания по содержанию работы:

1. В литературном обзоре приводятся работы по выделению наночастиц серы в микроэмульсиях. Не ясно, насколько использованный автором метод выделения наночастиц серы в водной среде предпочтителен по сравнению с методом микроэмульсий.
2. В работе приведены результаты по выделению наночастиц серы из полисульфидных растворов и их эволюция во времени. Непонятно есть аналогичные работы в литературе?
3. В работе разработан метод практического применения результатов для защиты строительных материалов от атмосферных воздействий. Не понятно как соотносятся полученные результаты с имеющимися в строительной практике методами защиты строительных материалов?

Заключение

Эти замечания не влияют на положительную оценку выполненной

работы и не ставят под сомнение основные выводы диссертации. Все составные части работы выстроены в единую логическую цепь, каждое звено которой проясняет процессы синтеза полисульфидных растворов, образования гидрозоля наночастиц серы, эволюции размеров частиц серы во времени и их регулирования введением различных химических веществ, и последующего применения наночастиц серы для гидрофобизации важнейших строительных материалов. По теме диссертации опубликовано 32 печатные работы, из которых 10 статей опубликовано в профильных изданиях по тематике диссертации из рекомендованного списка ВАК РФ. Автореферат диссертации адекватно отражает её содержание.

Диссертационная работа Хусаинова А.Н. представляет собой законченную научно-исследовательскую работу на актуальную тему. Новые научные результаты по механической активации серы и получению наночастиц серы из неорганических полисульфидов, исследованию эволюции размеров частиц во времени, полученные диссертантом, имеют существенное значение для физико-химической отрасли знаний. Выводы и рекомендации достаточно обоснованы. Диссертационная работа отвечает всем требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Министерства образования и науки РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Хусаинов Азат Наилевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - Физическая химия.

Отзыв обсужден и одобрен на научном семинаре отдела оптимизация и моделирования технологических процессов ГУП ИНХП РБ 04 августа 2015 года, протокол № 6.

Зав. лабораторией процессов очистки технологических газов и переработки сероводорода ГУП ИНХП РБ, кандидат технических наук: 02.00.13 – Нефтехимия; телефон: (347)243-31-10; e-mail: pav-08@mail.ru

Алексей
Владимирович
Подшивалин

Ученый секретарь, зав. лабораторией технологии углеродных материалов ГУП ИНХП РБ; доктор технических наук: 05.17.07 – Химическая технология топлива и газа; (347) 242-24-39, e-mail: amm.inhp@yandex.ru

Марс Махмудович
Ахметов