

## ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Аунг Хтут Тху

«Получение композиционных материалов на основе продуктов переработки рисовой шелухи», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов»

### Общая характеристика работы

Диссертации Аунг Хтут Тху посвящена получению композиционных материалов на основе продуктов переработки рисовой шелухи - одного из крупнейших отходов производства риса. Работа представлена разделами получения кремнеземсодержащих материалов ( $SiO_2$ ) из рисовой шелухи, получения жидкого стекла из рисовой шелухи и ее кремнеземной золы, характеристиками и сравнением полученного жидкого стекла с выпускаемым промышленностью стеклами, а также разделами, посвященными исследованиям свойств полученных композиционных материалов.

Вопросы энергосбережения, в том числе за счет использования отходов промышленности и сельского хозяйства, всегда находятся в центре внимания технологов. В этой связи акцент на повышение энергоэффективности, как важнейшему требованию к разрабатываемым технологиям и продуктам, сделанный автором диссертации, отвечает вызовам развития экономики. Это существенное обстоятельство подчеркивает актуальность диссертационной работы.

Тематика работы соответствует паспорту специальности 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Работа состоит из введения, трех разделов, и выводов, изложена на 202 с., иллюстрирована 62 рисунками, содержит 58 таблицы. Библиографический список включает 212 позицию.

**Научная новизна** работы состоит в том, что:

1. Показано, что синтез растворимого силиката натрия (жидкого стекла) с использованием РШ и кремнезема, полученного термообработкой рисовой шелухи, можно проводить как автоклавным, так и безавтоклавным способами, причем наиболее стабильные результаты (модуль жидкого стекла - 2,5 и плотность - 1,36 г/см<sup>3</sup>) достигаются при автоклавном способе производства;

2. Установлено, что жидкое стекло, синтезированное с использованием кремнезема РШ, содержит фрагменты наночастиц анионов кремниевых поликислот с большей средневзвешанной степенью полимеризации (в 2 раза – 30 и 60), чем стандартное, и позволяет получить формовочные смеси холодного твердения, отличающиеся повышенной прочностью;

3. С максимальным использованием продуктов переработки отходов производства риса разработаны рецепты смесей (содержание жидкостекольной связки и наполнителей рисовой шелухи разных фракций и ее золы) и определены технологические параметры, позволяющие получить композиционные материалы строительного назначения, сравнимые по основным свойствам (плотности, прочности, теплопроводности и стойкости к воде) с материалами на основе цементных и полимерных связующих.

Практическая значимость работы определяется тем, что автором разработаны рекомендации по синтезу жидкого стекла и изоляционных материалов на основе рисовой шелухи, которые позволяют проводить сравнительный анализ промышленных изделий.

Эти рекомендации нашли практическое применение.

1. Определены параметры синтеза активного кремнезема РШ Республики Мьянма для производства ЖС, а также параметры синтеза жидкого стекла из кремнезема РШ;

2. С использованием синтезированного ЖС получены формовочные смеси для литья металлов с большей манипуляторной прочностью, что позволяет увеличить производительность процесса литья и уменьшить шероховатость отливок. С их применением получены отливки чугуновых деталей с хорошим качеством поверхности. Разработанные смеси могут быть рекомендованы для мелкосерийного производства крупногабаритных деталей;

3. С использованием продуктов переработки отходов производства риса получены композиционные материалы теплоизоляционного и теплоизоляционно-конструкционного назначения с высокими рабочими характеристиками и разработана технологическая схема их производства.

Положения, выносимые на защиту

- результаты исследований по синтезу жидкого натриевого стекла из РШ и ее золы;

- результаты исследований по получению холодно-твердеющих смесей отливки металлов с использованием синтезированных жидких стекол;

- параметры получения композиционных материалов на основе продуктов переработки отходов выращивания риса и их свойства;

- технологическая схема комплексной переработки РШ.

Степень достоверности результатов обеспечивается использованием стандартных методик определения характеристик, использованием современных физико-химических методов исследований, воспроизводимостью результатов, соблюдением принципов комплексного подхода при анализе и интерпретации экспериментальных данных, применением статистических методов оценки погрешности при обработке экспериментальных данных.

### Анализ диссертационной работы

Во введении автор обосновывает цель работы, описывает научную новизну, теоретическую и практическую значимость диссертации.

**Актуальные** требования к работе определяется решением задачи утилизации многотоннажных сельскохозяйственных отходов, сочетающим

использование их органической и неорганической частей и получением продуктов имеющих потребительскую ценность.

**Первый раздел** диссертационной работы аналитическому обзору литературы и содержит 4 подраздела:

– Рисовая шелуха, как крупнотоннажный отход сельского хозяйства, основные растительные источники кремнезёма, кремний в растении риса, химический состав и структура шелухи риса.

– Использование рисовой шелухи в качестве топлива, удобрения, корма, и качестве сырья для получения органических и неорганических продуктов.

– Синтез силиката натрия (жидкого стекла - ЖС), его структура и свойства, модификация ЖС, и производство жидкого стекла, и использование жидких стекол в композиционных материалах.

– Получение жидкого стекла из кремнезема рисовой шелухи, использование рисовой шелухи в композиционных материалах.

**Второй раздел** работы посвящен описанию методов дифференциально-термического, термогравиметрического анализов (ДТА, ТГ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), рентгенофазового (РФА) и петрографического анализов, сканирующей электронной и силовой микроскопии, элементного анализа. Приведены методы определения модуля ЖС, степени полимеризации кремнекислородных анионов, угла смачивания, размеров частиц методами микроскопии и динамического рассеяния света, а также методы определения свойств композиционных материалов (механической прочности, теплопроводности, огнестойкости и водопоглощения).

**Третий (экспериментальный) раздел** диссертационной работы содержит 4 части:

В первой части представлены результаты экспериментов по изучению характеристик РШ разного происхождения (Россия, Мьянма, Вьетнам), получению из нее кремнезема. Показано, что химические составы золы РШ

разных регионов очень близки, а содержание кремнезема колеблется от 90 до 93 %.

На следующей части работы приведены результаты экспериментов по получению натриевого ЖС из золы РШ автоклавным и безавтоклавным способами. Показано, что ЖС, полученное автоклавным способом обеспечивает более стабильные результаты по сравнению с другими жидкими стеклами.

Автор определил, что растворенный кремнезем синтезированных стекол представлен фрагментами, имеющими больший размер (до 8 – 10 нм), чем анионы силикатов промышленных жидких стекол, вероятно из-за протяженности молекулярных цепочек анионов кремниевой кислоты. Утверждается, что синтезированное жидкое стекло образует при отверждении более гладкие и более прочные пленки ЖС, чем полученное промышленным способом. Это положение подтверждается в третьей части работы.

На третьей части синтезированное автоклавным способом ЖС использовали в качестве связки формовочных холодно-твердеющих смесей (кварцевый песок со связкой жидкого стекла) для литья металлических изделий. Смесей с использованием синтезированного ЖС показали большую исходную и удовлетворительную остаточную прочность по сравнению со стандартными. Прочность полученной смеси позволяла не прибегать к окрашиванию поверхности формы, обычно производимым для предотвращения осыпания рабочего слоя формы. Для проверки эффективности использования синтезированного ЖС произвели отливку выпускного коллектора для тюнинг-мотоцикла из чугуна марки СЧ<sub>20</sub>, и полученная отливка имела хорошие характеристики поверхности.

В четвертой части работы автор изучал получение композиционных материалов с наполнителями (РШ, измельченная РШ, ее зола) и связкой синтезированного ЖС (модуль 2,5, плотность 1,36 г/см<sup>3</sup>).

Для получения теплоизоляционных материалов низкой плотности использовали отверждение без приложения давления, для получения

теплоизоляционно-конструкционных материалов формование проводили под давлением до 20 МПа.

Показано, что оптимальный состав смеси для получения эффективной теплоизоляции и оптимальной прочности содержание связующего должно составлять 60 – 65 % (плотность не более 0,6 г/см<sup>3</sup>, теплопроводность не более 0,1 Вт/мК, прочность не менее 0,9 МПа).

Автор определил, что при введении связующего в количестве менее 50 % невозможно получить композиционные теплоизоляционные материалы без повреждений (трещин), при введении связующего более 80 % образцы деформируются.

Из смеси 50 % наполнителя из разных фракций измельченной РШ и связки ЖС формованием при нагрузке до 20 МПа и разработанным автором покрытием из золы РШ и связки получены теплоизоляционно-конструкционные материалы, которые по своим основным качествам подобны выпускаемым материалам на полимерных связках (ДСП и МДФ) и обладают достаточно высоким уровнем огнестойкости и перспективны для использования в строительстве.

В заключение автор приводит примерную цену испытуемых изделий и указывает, что разработанные материалы имеют существенно более низкую себестоимость по сравнению с подобными материалами на полимерной и цементной связках за счет малой стоимости используемого сырья.

**В выводах по диссертации** обобщены результаты исследований, приведенные в работе:

1. Показано, что шелуха риса, выращенного в России, Вьетнаме и Мьянме, имеет схожие характеристики и химический состав. Установлены условия проведения термообработки рисовой шелухи для получения активного кремнезема (минимальная температура 600 °С), изучен фазовый (содержание кремнезема 90 – 93 %) и дисперсный (средний размер частиц 45 мкм) составы золы рисовой шелухи.
2. Из рисовой шелухи, полученного из нее кремнезема и раствора гидроксида натрия тремя различными способами (автоклавым,

безавтоклавным, способом прямой варки) синтезированы натриевые жидкие стекла с характеристиками, соответствующими характеристикам стекол, используемым в промышленности (силикатный модуль 2,5, плотность 1,294 г/см<sup>3</sup>). Показано, что оптимальным способом синтеза натриевого жидкого стекла с использованием кремнезема РШ является автоклавный.

3. Определены степень полимеризации кремнийкислородных анионов (средневзвешанная степень полимеризации 60 – 62) и размеров частиц (средний размер анионных образований 6 – 11 нм,) в синтезированных стеклах. В отличие от промышленных жидких стекол, синтезированные стекла образуют более прочные полимеризованные пленки.
4. Установлена повышенная прочность формовочных холодно-твердеющих смесей с синтезированным жидким стеклом (до 1,9 МПа на сжатие, 0,45 МПа на растяжение), что позволило сократить количество вводимой связки до 3 % и количество вводимого отвердителя до 15 % от массы жидкого стекла. При этом время отверждения формы сократилось в 1,5 раза - до 25 минут. Полученные смеси обладали хорошей газопроницаемостью (155 ед.). Из формовочной смеси оптимального состава изготовлена форма и проведена отливка чугунной детали мотоцикла, которая характеризовалась хорошим качеством поверхности (низкой шероховатостью). Натурное испытание изготовленной формы показало отсутствие дефектов, зависящих от формы.
5. На основе продуктов отходов выращивания риса (рисовой шелухи, золы РШ) и, синтезированного с использованием золы, жидкого стекла изготовлены композиционные материалы теплоизоляционного (теплопроводность 0,20 – 0,35 Вт/мК, прочность при изгибе 0,95 – 3,7 МПа, плотность 600 – 1030 кг/м<sup>3</sup>) и теплоизоляционно-конструкционного (теплопроводность 0,30 – 0,34 Вт/мК, прочность при изгибе 14 – 23 МПа, плотность 1020 – 1190 кг/м<sup>3</sup>) назначения, которые по комплексу свойств не уступают подобным материалам на полимерной и цементной связках. Определены рецептура материалов, параметры их производства и исследованы

свойства. Модификация разработанных композиционных материалов путем нанесения покрытия, содержащего 20 % золы РШ и 80 % жидкого стекла, способствовала повышению огнестойкости и уменьшению влагопоглощения.

6. Разработана технологическая схема комплексной переработки РШ с получением композиционных материалов строительного назначения. Из 1 тонны РШ по предлагаемой схеме возможно получить 300 л жидкого стекла и 1 м<sup>3</sup> композиционных материалов для строительства (56 теплоизоляционных плит размерами 1000 x 1000 x 17 мм). Проведенные расчеты показывают значительное снижение себестоимости продуктов по сравнению с используемыми аналогами, за счет низкой стоимости сырья.

Диссертационная работа Ауинг Хтут Тху «Получение композиционных материалов на основе продуктов переработки рисовой шелухи» оформлена в полном соответствии с установленными требованиями. Результаты, полученные соискателем ученой степени кандидата технических наук, исчерпывающим образом освещены в научной печати (по результатам работы опубликованы 11 печатных работ, в том числе 3 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК, 8 тезисов докладов).

### **Замечания по работе**

1. В работе приводятся данные по теплопроводности полученных материалов строительного назначения и указан стандарт, в соответствии с которым проводилось определение теплопроводности. К сожалению, ни в автореферате, ни в тексте диссертации не приведены значения температур, при которых проводили измерения.

2. Разработанные материалы строительного назначения на основе рисовой шелухи испытывали на огнестойкость. Для получения представления о границах использования материалов целесообразно было бы привести данные о



точке начала размягчения (или интервале начала размягчения) материалов при нагревании.

3. Вероятно, для характеристики разработанных материалов полезно бы было привести не только значения водопоглощения, но и пористости, значения которой входят во многие расчетные формулы для оценки значений прочности, теплопроводности и плотности.

Указанные недостатки не ставят под сомнение научную новизну работы и её практическую значимость, равно как не касаются оригинальности полученных результатов.

### **Заключение**

Диссертация Аунг Хтут Тху «Получение композиционных материалов на основе продуктов переработки рисовой шелухи» является самостоятельно выполненной, оригинальной, завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основе выполненных автором экспериментов изложены новые научно обоснованные технологические решения и разработки, имеющие существенное значение для развития отрасли строительных материалов страны а именно разработка энергосберегающей технологии теплоизоляционных материалов из продуктов переработки шелухи риса.

Тематика работы, её содержание, а также содержание публикаций автора соответствуют паспорту специальности 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Учитывая актуальность, научную новизну и практическую значимость полученных результатов, следует считать, что диссертация «Получение композиционных материалов на основе продуктов переработки рисовой шелухи» удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.13 в редакции от 21.04.2016 № 335) с учетом соответствия паспортам

специальностей, а ее автор, Аунг Хтут Тху, заслуживает присвоения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Официальный оппонент

 А.Л. Юрков

**Андрей Львович Юрков**

доктор технических наук по специальности  
05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов, ведущий научный  
сотрудник АО «Институт новых углеродных материалов и  
технологий» при МГУ им. М. В. Ломоносова.  
119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1/11  
[info@inumit.ru](mailto:info@inumit.ru); Web: <http://www.inumit.ru/>  
Тел.: +7(495) 939-34-82; +7 (495) 939-41-20  
E-mail: [Yurkov\\_al@inumit.ru](mailto:Yurkov_al@inumit.ru); [and-yur@mail.ru](mailto:and-yur@mail.ru); [andrey.yurkov@tech.chem.msu.ru](mailto:andrey.yurkov@tech.chem.msu.ru)

Подпись официального оппонента А.Л. Юркова заверяю:

Начальник отдела



 Андрианова В.М.