

ОТЗЫВ

дополнительного члена ДС.ТПУ.24 Вакаловой Т.В. на диссертационную работу **Семеновых Марка Андреевича** на тему «**Строительная керамика с анортитовой фазой на основе легкоплавких глин и техногенного непластичного сырья**» по специальности 2.6.14 на соискание ученой степени кандидата технических наук

Общая характеристика работы

Диссертация представлена в виде рукописи объемом 144 страниц машинописного текста. Она включает введение, 5 глав, выводы, заключение, список цитируемой литературы из 132 наименований. Материалы, представленные в диссертации, сопровождаются 43 рисунками и 35 таблицами. Автореферат диссертации объемом 23 страницы содержит 9 рисунков и 4 таблицы, что в совокупности отражает суть работы в полной мере. Названия глав и разделов отражают содержание, главы диссертации находятся в логической взаимосвязи.

Основные положения и результаты диссертации опубликованы в 15 научных работах, из них 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 4 из которых индексируемых Scopus, получен 1 патент на изобретения.

Материалы исследований были доложены и обсуждены на 6-ти Международных научно-практических конференциях в гг. Томске, Новокузнецке, Калининграде.

Актуальность темы работы

Наиболее важной и актуальной задачей в промышленности строительной керамики является обеспечение производства качественными сырьевыми материалами, которая в современных геополитических условиях приобретает острый и архиважный характер. С истощением запасов пластичных глинистых пород и традиционных природных непластичных добавок керамические предприятия вынуждены использовать низкосортное сырье, требующее энергозатратной глубокой переработки, причем, традиционное технологическое оборудование и технологические приемы переработки не всегда обеспечивают существенного улучшения его свойств. Поэтому при отсутствии возможности улучшения качества традиционного сырья необходимо компенсировать его низкосортность разработкой новых технологических приемов и способов производства керамических материалов или поиском нетрадиционного природного и техногенного сырья с соответствующими химико-минералогическими и технологическими свойствами для производства керамических изделий. В связи с чем тема данной диссертационной работы, посвященная выработке практических решений получения стеновой строительной керамики на основе низкосортного глинистого сырья и техногенных отходов металлургического комплекса, является актуальной.

Анализ содержания работы. Соответствие требованиям, предъявляемым к диссертациям.

Диссертационная работа Семеновых М.А. соответствует паспорту научной специальности 2.6.14 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Содержательная часть диссертации состоит из введения, пяти глав и выводов по работе.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи исследований, обоснованы методология работы,

выбраны необходимые методы диссертационного исследования, определены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов в области теории и практики создания строительной керамики с использованием техногенных отходов металлургических производств.

В первой главе «Состояние и перспективы развития получения керамических материалов с использованием природного и некондиционного техногенного сырья» обобщены и проанализированы имеющиеся в отечественной и зарубежной научной литературе сведения в области теории и практики процессов получения строительной керамики с использованием природного и некондиционного техногенного сырья – отходов теплоэнергетики (зол и золошлаковых отходов), отходов металлургического комплекса (металлургических шлаков и шламов), высококальциевых отходов от переработки горных пород и отходов нефтедобывающей промышленности (буровых шламов). Рассмотрен наработанный практический опыт по получению строительной керамики с анортитовой кристаллической фазой. Проведенный анализ позволил автору обосновать постановку цели и задач диссертационной работы.

Во второй главе «Характеристика исходных материалов, методы исследований и методология работы» приводятся характеристики используемых исходных материалов – легкоплавкого глинистого сырья и техногенных отходов в виде двух шламов (шлама газоочистки конверторного производства и шлама газоочистки доменного производства), а также доменного шлака. Рассмотрены современные физико-химические методы анализа свойств исходных сырьевых материалов и изделий на их основе (рентгенофазовый анализ (Shimadzu XRD 6000 в $\text{CuK } \alpha$ -излучении), дифференциально-термический анализ (синхронный ТГА/ДТА/ДСК анализатор SDT Q600), растровая электронная микроскопия (система с электронным и фокусированным ионными пучками Quanta 200 3D). Описана методология проведения работы.

В третьей главе «Физико-химические процессы фазообразования анортита при обжиге легкоплавкой глины, кальцийсодержащего техногенного сырья» приводятся результаты исследований структурно-фазовых изменений, протекающих при термообработке исходных сырьевых материалов – легкоплавкой глинистой породы Верхового месторождения, и используемых в работе в качестве добавок кальцийсодержащих отходов металлургических производств. Проведенные исследования позволили определить оптимальную температуру обжига формованных образцов из композиции глины с добавками, проранжировать используемые техногенные отходы с позиции эффективности их влияния на процессы образования анортита и волластонита в композициях с легкоплавкой глиной, как наиболее предпочтительных кристаллических фаз в проектируемом фазовом составе керамического кирпича, что позволило рекомендовать к использованию шлак газоочистки конверторного производства из перечня анализируемых вторичных отходов.

В четвертой главе «Разработка компонентных составов и исследование процессов фазообразования при обжиге композиций глины с техногенными отходами» представлены результаты проведенного теоретического обоснования выбора сырьевых композиций в композициях «легкоплавкая глина – техногенный отход». Для прогнозирования возможности протекания процессов синтеза кальцийсодержащих кристаллических фаз при нагревании композиций на основе исследуемой легкоплавкой глины с кальцийсодержащими техногенными добавками

был проведен расчетно- теоретический анализ поведения изучаемых масс в системах $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Прогнозный анализ поведения исследуемых композиций на основе глины со шламом газоочистки конвертерного производства показал, что увеличение содержания оксида железа за счет повышения содержания шлама в составе смеси активирует процесс спекания формованных образцов. В то время как увеличение доли замещения глины в составах смесей со доменным шлаком и шламом газоочистки доменного производства сопровождается уменьшением количества первичных (эвтектических) расплавов. Выявленные закономерности позволили определиться с оптимальными составами лабораторных керамических масс и температурой обжига формованных образцов.

Пятая глава «Технология получения строительной керамики с анортитовой фазой на основе композиций легкоплавкой глины и кальцийсодержащего непластичного сырья» посвящена исследованиям физико-механических свойств лабораторных образцов керамического кирпича полусухого прессования из композиций легкоплавкой глины кальцийсодержащим техногенным сырьем в количестве от 10 до 90%. Предложена технология получения керамического кирпича по полусухому способу, представлены результаты опробования разработанного оптимального состава керамической массы с добавкой шлама газоочистки конвертерного производства на действующем кирпичном заводе по пластичной технологии.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Установлено, что суммарное содержание оксидов железа в виде FeO и Fe_2O_3 в количестве до 12 мас.% в композициях легкоплавкой глины и металлургических отходов кальций-железо-силикатного состава активирует твердофазный синтеза анортита за счет образования реакционно-активного железосиликатного расплава, облегчающего и ускоряющего процессы массопереноса исходных реагентов в зону реакции.

2. Срастание образующихся кристаллов анортита размерами 5–20 мкм с изометрическими кристаллами кварца и игольчато-волокнистыми кристаллами волластонита обеспечивает формирование кристаллического каркаса, армирующего керамическую матрицу и обеспечивающего механическую прочность при сжатии образцов полусухого прессования до 40–44 МПа.

Практическая значимость заключается в разработке составов и технологии получения строительного кирпича с анортитовой кристаллической фазой на основе комбинации легкоплавкой глины с добавками кальций-железосиликатных отходов металлургических производств пластичным и полусухим способами.

Личный вклад автора состоит в проведении экспериментальных исследований, анализе полученных результатов, в формулировании совместно с научным руководителем выводов по работе, подготовке к публикации результатов проведенной работы.

Соответствие автореферата основному содержанию диссертации

Автореферат диссертации Семеновых М.А. соответствует содержанию, основным положениям и выводам диссертации. Автореферат оформлен на уровне, позволяющем получить объективное представление о результатах всей диссертационной работы.

Достоинства и недостатки в содержании и оформлении диссертации

Диссертация Семеновых Марка Андреевича оформлена в соответствии с требованиями ГОСТ Р7.0.11-2011, изложена на достаточном профессиональном уровне по содержанию и по иллюстративному представлению, ясно структурирована.

Достоверность полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации работы базируется на воспроизводимых экспериментальных данных, полученных с применением современного оборудования с использованием современных физико-химических методов анализа, таких как рентгенофазовый, дифференциально-термический анализ, растровая электронная электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ др.

Вопросы и замечания и по диссертационной работе

1. Формулирование пункта 1 научной новизны не отражает сути установленных закономерностей, а является лишь констатацией полученных результатов по выходу анортита в сырьевых смесях с различным суммарным соотношением основных оксидов (CaO , Al_2O_3 , SiO_2).

2. Приведенная в главе 2 количественная оценка минералогического состава исходного сырья (стр. 30, стр.33), выполненная расчетным способом только на основании данных химического состава без учета данных рентгенофазового анализа, вызывает сомнения в полученных результатах. Например, автор по результатам расчета делает вывод о каолинита-гидрослюдистом составе верховой глины, в то время как приведенная на стр.47 главы 3 рентгеновская дифрактограмма этой глины указывает на явное присутствие в ней монтмориллонита. Аналогичные замечания по диагностике расчетным способом минералогического состава техногенного сырья.

3. Некорректны результаты расшифровки некоторых рентгеновских дифрактограмм как исходного сырья, так и продуктов термообработки их и композиций на их основе, когда о присутствии минерала судят только по одному и двум рентгеновским рефлексам, причем не главным (характеристическим). Например, в главе 3 на стр. 54 и рис. 3.9 при характеристике минералогического состава шлама конвертерного производства автор диагностирует герценит по рефлексам 0,296 и 0,143, хотя главные его рефлексы 0,246(100) и 0,2883(60) отсутствуют, говорит об образовании геленита при отсутствии главного рефлекса 0,2848(100) (рисунок 3.9, а). После обжига этого же шлама автор утверждает, что образуется волластонит, однако на дифрактограмме его главные рефлексы 0,383(80), 0,351(80), 0,3314(100), 0,3086(60) полностью отсутствуют (рисунок 3.9, б).

4. Вызывает сомнение интерпретация данных комплексного термического анализа смесей глины с техногенными добавки (рис.4.6, рис. 4.13, рис. 4 20), поскольку причины появления некоторых тепловых эффектов (которые, кстати, не на одной кривой не обозначены) на кривых ДСК автор приводит только на уровне умозаключения, никак не подтверждаемые практикой. Например, появление на кривой ДСК (рис. 4.6) экзотермического эффекта при 560-580 автор объясняет «образованием модификаций магнетита и вюститита» (что это такое? Каких модификаций?), хотя причина связана с окислением (выгоранием) углерода при температурах до 700°C, сопровождающимся выделением тепла и потерей массы. Экзотермический эффект при 1080°C – «полиморфными модификациями кварца. Что это такое ? Если это образование метакристаллита, то почему он не зафиксирован рентгенофазовым анализом.

5. В пункте 6 Выводов по работе автор констатирует, что разработал технологию изготовления полусухим прессованием керамического кирпича с анортитовой фазой при использовании кальцийсодержащих металлургических отходов, однако тут же почему то указывает размеры образцов, отвечающие размерам керамической плитки (12х6х2 см). Так о какой все-таки продукции идет речь? Если о плитке, то надо было упор делать не на прочности на сжатие, а на изгиб?

Отмеченные недостатки снижают качество исследований, но не влияют на основные теоретические и практические результаты диссертационного исследования Семеновых Марка Андреевича.

**Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным
Положением о порядке присуждения ученых степеней**

Принимая во внимание вышеизложенное, считаю, что диссертация «Строительная керамика с анортитовой фазой на основе легкоплавких глин и техногенного непластичного сырья» отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в п. 2.1 Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете». Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, а Семеновых Марк Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Я, Вакалова Т.В., даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Дополнительный член
ДС.ТПУ.24

Профессор Научно-образовательного центра Н.М. Кижнера
Инженерной школы новых производственных технологий
федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»,
доктор технических наук, профессор
«04» 12 2023 г

/Вакалова Т.В./

Адрес 634050, г. Томск, проспект Ленина, д.30
раб. тел. +7 (3822)70-63-48
E-mail: tvv@tpu.ru

Подпись Вакаловой Т.В. заверяю
Ученый секретарь
Национального исследовательского
Томского политехнического университета

/Кузнецов Е.А./