

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию Фроловой Марии Аркадьевны на тему: «Физико-химические основы получения и рационального использования механоактивированного сапонитсодержащего порошка при производстве строительных композитов», представленную к защите на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.1.5. Строительные материалы и изделия

Антропогенная нагрузка на окружающую природную среду в определенной степени связанная с процессами роста численности городского населения и увеличения роли городов в жизни общества (урбанизация), а также с распространением городских форм и условий жизни на сельскую местность (рурбанизация) требует интенсификации существующих и создание новых производственных мощностей. При этом постоянной задачей, которую неизбежно приходится решать, является снижение экологической нагрузки на экосферу данных территорий. Одним, и, пожалуй, самым эффективным путем решения является разработка способов утилизации различных видов отходов, которые формируются в значительных объемах в результате различных технологических процессов. Данное положение в полной мере относится к предприятиям горнодобывающего комплекса Архангельской области, в результате функционирования которых формируется существенный объем попутно добываемых горных пород, складируемых в хранилищах на больших площадях. Одним из способов утилизации таких отходов является их использование в качестве компонента строительных материалов различного функционального назначения. Если учесть, что в качестве вскрышной породы при добыче алмазов на АО «Севералмаз» является сапонит, который, благодаря своему уникальному строению и свойствам, а также многотоннажности извлечения, может представлять значительный интерес для индустрии строительных материалов, как минеральный сырьевой ресурс, то, на мой взгляд, отмеченный факт делает исследования в этом направлении актуальными прежде всего с практической точки зрения.

Вместе с тем, области использования минеральных порошков при создании композитов строительного назначения постоянно расширяются (наполнитель для сухих смесей, добавки в асфальтобетоны, кровельные материалы и пр.). Производство минеральных порошков основано на дроблении, помоле в основном осадочных пород, а также твердых отходов промышленного производства. Известно, что в зависимости от применяемого сырья и режимных параметров помола получают активированные минеральные порошки. Однако в этом случае подбор размольных аппаратов и, например, продолжительности дезинтеграции сырья, зачастую основан на эмпирическом подходе, что значительно увеличивает материальные,

энергетические и временные затраты. Значительно увеличить эффективность данного технологического передела позволит разработка единых фундаментальных теоретических положений теории механоактивации минерального сырья. Таким образом, представленная диссертация, связанная с разработкой физико-химических основ получения и рационального использования механоактивированного порошка, актуальна в плане решения научной проблемы, вносящей значительный вклад в развитие строительного материаловедения и индустрии производства строительных материалов.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертационной работе, подтверждается соответствием общепринятых теоретических положений строительного материаловедения результатам исследований, полученными другими авторами. Данный факт основан на анализе М.А. Фроловой значительного перечня литературных источников (более 400 источников). Работа базируется на всестороннем анализе автором основополагающих законов строительного материаловедения; общей теории структурообразования и формирования свойств строительных материалов; полиструктурной теории композиционных материалов (В.И. Соломатов); закона сродства структур (В.С. Лесовик); структурной теории прочности композиционных материалов (Е.В. Королев); термодинамики поверхности и поверхностных явлений (Б.Д. Дерягин). Развитие фундаментальных физико-химических научных основ с позиций особенностей структурообразования для минеральных порошковых систем для их рационального использования при создании композиционных материалов строительного назначения, обладающих различными функциональными свойствами, и является целью диссертационной работы.

Экспериментальная часть исследований основана на тщательном изучении физико-химических, в том числе и поверхностных свойств механоактивированного минерального компонента (минеральных порошков горных пород различного генезиса) с широким использованием оригинальных, предложенных М.А. Фроловой и адаптированных к порошковым системам методов. Кроме того, можно отметить, что результаты диссертационной работы обеспечивают существенное расширение сырьевой базы минеральных природных ресурсов для производства строительных материалов.

Научная новизна докторской диссертации Фроловой М.А. состоит из 7 пунктов, в качестве наиболее значимых (по мнению оппонента) можно привести следующие:

1. Разработаны физико-химические основы получения и рационального использования механоактивированного сапонитсодержащего порошка (МСП), полученного в процессе механоактивации твердой фазы, выделенной из суспензии оборотной воды процесса обогащения кимберлитовых руд, при

- производстве строительных композитов различного функционального назначения;
2. Предложена энергетическая модель оценки механоактивации по критериям активности поверхности и фрактальной размерности;
 3. Доказана эффективность использования аналоговой величины постоянной Гамакера как критерия выбора дисперсных компонентов, композиция из которых способствует проявлению системного синергетического эффекта при достижении максимальной консолидации композиции;
 4. Предложены термодинамические модели, определяющие характер функциональной взаимосвязи между степенью измельчения, величиной изменения свободной поверхностной энергии и значением удельной поверхности порошковых минеральных систем.
 5. Выявлены условия и предложен механизм кристаллохимических трансформаций МСП при высокотемпературном воздействии, что открывает перспективы для использования МСП в качестве сырья для производства магнезиального цемента.

Общая характеристика диссертационной работы и ее содержательное описание

По своей структуре диссертационная работа включает следующие разделы: введение, восемь глав, список литературы и 16 приложений. Диссертационная рукопись соискателя Фроловой Марии Аркадьевны изложена на 433 страницах машинописного текста, библиографический список литературы состоит из 516 наименований.

Введение содержит описание актуальности, сформулирована решаемая в рамках работы научная проблема, научный задел, сформированный отечественными и зарубежными учеными, касающийся вопросов, затронутых в диссертационной работе, даются поставленные перед исследованиями цель и задачи работы. Кроме того, сформулированы положения научной новизны, выявленные в рамках данного исследования, теоретическая и практическая значимость работы, указывается методология и применяемые методы для решения поставленных задач, дается характеристика положений, выносимых на защиту, обоснована степень достоверности полученных результатов.

Глава 1 содержит кроме содержания информации обзорного характера по имеющейся минерально-сырьевой базе Архангельской области, сформулированные критерии выбора минеральных компонентов природного происхождения с точки зрения перспективности их использования для создания композиционных материалов с использованием порошковых систем, даны основные аспекты энергетической классификации горных пород различных генетических групп. Дана характеристика направлений использования минеральных порошков в индустрии строительных материалов, систематизированы подходы к их оценке качества. Кроме того, обоснован прием механоактивации сырьевых компонентов как способ

повышения эффективности применения порошковых систем, введено новое понятие «Активность поверхности» высокодисперсных порошков, дан физический смысл этого параметра, как количественной характеристики потенциальной энергии минеральной системы, заложенной в результате ее генезиса, перешедшей в поверхностную при дезинтеграции сырьевого материала, предложены методические приемы количественного расчета параметра и результаты их апробации для горных пород различных генетических групп. Сформулированы основные выводы по материалам первой главы.

Глава 2 включает научное обоснование существующей функциональной взаимосвязи объемно-поверхностных свойств и прочности контактов компонентов в композите и разработанную на этой основе энергетическую модель активации поверхности минеральных компонентов строительных композиционных материалов. Кроме того, материалы данной главы представляют кристаллохимические параметры и их изменения, сопровождающие процесс трансформации кристаллической структуры минеральных веществ, а также термодинамические модели прогнозной оценки трансформационных превращений высокодисперсного сырья, позволяющих определить области термодинамической совместимости минеральных компонентов. Дополняет материал этой главы теоретические изыскания и практическое их использование, связанное с определением параметров состояния и склонностью к трансформации (поверхностная энергия, поверхностное натяжение, аналоговая постоянная Гамакера, удельная площадь поверхности) минеральных порошковых систем.

В результате исследований, изложенных в данной главе, установлено, что при оптимизации состава композиции на основе минеральных высокодисперсных (порошковых) систем, полученных путем механической дезинтеграции сырьевых материалов горных пород, важнейшей характеристикой является энергетическое состояние системы, оцениваемое по величине поверхностной энергии, характеризующей способность конденсированной системы к трансформационным превращениям под воздействием факторов различной природы.

Глава 3. В этой главе изложены исследования, направленные на выделение сапонитсодержащей твердой фазы из суспензии оборотной воды и характеристика ее свойств. Так, на основании расчетов энергетических потенциалов частиц суспензии по теории ДЛФО показано, что для снижения электростатического барьера отталкивания необходимо в 2-2,5 раза снизить величину их дзета-потенциала. Данный эффект достигается при введении в реакционную систему раствора хлорида магния, причем после предварительного отстаивания пробы (удаление грубодисперсной песчаной фракции) концентрация сапонита в выделенной твердой фазе достигает 80%.

Данные результаты послужили основой при разработке способа выделения ССМ (получен патент).

На основании изучения структуры сапонита установлены особенности его кристаллического строения, которые заключаются в наличии трехслойной структуры с разбухающей кристаллической решеткой, способной сорбировать влагу. Связь между слоями обусловлена силами Ван-дер-Ваальса, что дает возможность проводить механоактивацию сырья с последующей модификацией полученного высокодисперсного порошка. Установлено, что при механическом помоле ССМ происходит его механохимическая активация, которая приводит к разрушению слоистой структуры минерала и перестройке трехслойной кристаллической решетки сапонита в двухслойную, характерную для минерала серпентина с выделением активной аморфной фазы (SiO_2). Предложена феноменологическая модель механизма превращения сапонита при механическом помоле с последующей высокотемпературной (700-900 °С) обработкой полученного порошка, которая происходит по схеме: сапонит → серпентин → форстерит.

Предложены и экспериментально подтверждены основные технологические параметры модификации сапонита в магнезит, которые заключаются в удалении из ССМ свободной воды (при 50 °С); механоактивации материала до удельной поверхности не ниже 1500 м²/кг (синтез серпентина); обжиг при 700-800 °С (на этой стадии происходит модификация серпентина в форстерит); финишный помол минерального порошка до удельной поверхности не ниже 1500 м²/кг, что способствует образованию магнезита. Полученные результаты, как справедливо отмечает автор, открывают перспективы для использования МСП в качестве сырья для производства магнезиального цемента.

Глава 4 посвящена исследованиям, связанным с применением МСП в качестве нового композиционного вяжущего. Показано, что одним из вариантов использования минерального высокодисперсного сапонитсодержащего порошка является его добавка в цементы. Для определения активности вяжущего разработан метод экспресс-оценки этого параметра. Определена сорбционная емкость получаемого МСП по отношению к оксиду кальция, причем с этой целью впервые был применен потенциометрический метод определения, что значительно сокращает и упрощает выполняемую процедуру. Установлено, что МСП сохраняет гидравлическую активность при хранении в естественных условиях не менее 30 суток. Уменьшение величины гидравлической активности минерального порошка за данный временной интервал составляет 4,1%.

Глава 5. Результаты проведенных исследований, представленных в данной главе, позволили установить закономерности процесса сорбции - десорбции паров воды МСП, что дает возможность управлять процессом структурообразования смеси в процессе твердения бетонного композита (за

счет регулирования В/Ц отношения). В процессе твердения композита добавка МСП сорбирует излишнюю воду, а затем отдает ее в том количестве, которое обеспечивает протекание равномерного процесса гидратации минералов в цементном растворе. Установлено оптимальное содержание высокодисперсной минеральной добавки (МСП) в составе бетонной смеси и получены образцы мелкозернистого бетона. Показано, что введение МСП обуславливает значительное увеличение прочности композита и морозостойкости материала. Данное явление достигается посредством регуляции структурного формирования цементного комплекса, что осуществляется за счёт стабилизации уровня пересыщения водной фазы, позволяющей, в свою очередь, улучшить микроструктуру затвердевшей матрицы. Разработаны и предложены рецептуры морозостойких мелкозернистых бетонов, использующих высокодисперсную минеральную добавку (МСП). Приведённые составы обеспечивают получение бетона с пределом прочности на сжатие не ниже 73 МПа, морозостойкостью не менее F₁₃₀₀ и уровнем водонепроницаемости W10. Таким образом, установлено, что добавка МСП в мелкозернистый бетон выполняет функцию пластификатора на стадии приготовления бетонной смеси и пуццолановой добавки, способствующей синтезу гидросиликатов кальция второй генерации за счет наличия аморфного кремнезема.

Глава 6 связана с разработкой материалов для теплоизоляции на основе сапонит-базальтового сырья Архангельской области. В результате детального изучения состава и физических свойств базальтов месторождения «Мяндуха» было установлено, что данные материалы, характеризующиеся определёнными значениями минерального состава, модуля кислотности, вязкости расплава и температуры плавления, могут быть эффективно использованы для технологического синтеза тонких непрерывных волокон с диаметром в диапазоне от 4 до 12 мкм. Определено, что МСП является эффективным вяжущим агентом в процессе получения из гидромасс сапонит-базальтовых материалов. Выдерживание гидромасс состава «МСП - базальтовое волокно» при температурных режимах, не превышающих 200 °С, обеспечивает получение теплоизоляционного материала в виде минераловатных плит (ПМ40 – плита мягкая): плотность в пределах 40–43 кг/м³, коэффициент теплопроводности 0,039–0,040 Вт/(м·К), сжимаемость 22–25% и влажность не более 1%. Обработка гидромасс при 850 °С позволяет получать конструкционно-теплоизоляционный материал: плотность 679–835 кг/м³, прочность на сжатие 1,6–3,8 МПа, коэффициент теплопроводности 0,104–0,137 Вт/(м·К), водопоглощение 25–27% и устойчивость к 25–35 циклам замораживания-оттаивания.

В главе 7 сформулированы перспективные направления использования механоактивированного сапонитсодержащего порошка, по которым уже выполнен значительный научный задел. Так, разработаны научно

обоснованные принципы технологии получения магниезиального вяжущего из сапонитсодержащего отхода: выделение сапонитсодержащего материала из суспензии оборотной воды процесса обогащения кимберлитовых руд методом электролитной коагуляции; сушка полученной твердой фазы при температуре не выше 50 °С с последующим механическим помолем на шаровой мельнице до значений удельной поверхности не ниже 1500 м²/кг; термическая модификация полученного минерального порошка в продолжении 60 минут при температуре 700-750 °С и финишный 30-ти минутный помол термомодифицированного материала. Реализация данных технологических приемов позволяет получить образцы, которые характеризуются пределом прочности при сжатии 5,78 МПа и коэффициентом конструктивного качества, равным 3,62.

Установлено, что одним из перспективных направлений практического использования сапонитсодержащего материала является изготовление керамических изделий. Определены технологические принципы изготовления образцов в лабораторных условиях, которые заключаются в сгущении сапонитсодержащего осадка суспензии оборотной воды, доведение его до остаточной влажности не выше 5%, измельчение сапонитового сырца до порошкообразного состояния, сухого прессования под избыточным давлением 16 МПа с последующим обжигом образцов при температуре не ниже 900 °С.

Глава 8. В данной главе приведены сведения о результатах внедрения технологии получения МСП на горнообогатительном комбинате АО «Севералмаз». Для данной технологии, реализованной в цепи аппаратов (производительностью до 1 т/ч), разработан технологический регламент получения механоактивированного сапонитсодержащего порошка. Подписан ряд соглашений с действующими предприятиями г. Архангельска о практическом применении полученного МСП.

Заключение соответствует основной идее и содержанию диссертационной работы. Данный раздел диссертации содержит положения научной новизны, которые являются ключевыми, ориентированными на достижение поставленной в работе научной проблемы путем разработки физико-химических основ использования сапонитсодержащего отхода после его механоактивации для получения композитов строительного назначения, что в полной мере соответствует основным принципам рационального использования природных ресурсов и экологической стратегии развития РФ.

Приложения, представленные в диссертационной работе М.А. Фроловой в виде перечня документации, свидетельствуют о возможности внедрения в производственный процесс разработанных принципов получения композиционных материалов с использованием механоактивированного сапонитсодержащего порошка с различными функциональными характеристиками.

Степень достоверности полученных результатов обеспечивается: комплексным подходом к решению обозначенных проблем; системным анализом научной литературы; теоретическим обоснованием предлагаемых решений; методически обоснованным комплексом исследований; результатами, полученными с помощью современных методов исследования и стандартных методик; использованием лабораторного метрологически аттестованного испытательного оборудования; необходимым количеством проведенных экспериментов, обеспечивающим адекватность и воспроизводимость результатов; обсуждением результатов исследований на конференциях различного уровня и их положительной апробацией в промышленных условиях.

Диссертационная работа выполнена на современном высоком научно-техническом уровне. Тексты диссертации и автореферата, отражающего основные положения диссертации, хорошо отредактированы, написаны лаконично, грамотно, хорошим понятным научным языком.

Замечания.

1. При разработке энергетической модели активации поверхности минеральных частиц (гл. 2) сделано допущение, связанное с ограничением только сферической формы частиц, однако известно, что форма частиц минерала сапонита пластинчатая. Изменятся ли в этом случае математические выражения для расчета предлагаемых критериев активации?
2. Разработанная модель активации минеральных систем позволяет (по мнению соискателя) выбрать наиболее оптимальный размольный аппарат для получения активных порошков. Вместе с тем, в работе для получения порошков использовались планетарная шаровая мельница (в лабораторных условиях), Активатор-С100 (полупромышленная установка) и Активатор-С1000 (промышленная установка). Принцип измельчения в этих аппаратах одинаков (шаровая мельница). Было бы весьма интересным сравнить результаты активации на аппаратах с другим принципом измельчения (например, вибрационный, вихревой).
3. Автор диссертации предлагает использование разработанных составов бетона, делая акцент на сырье Архангельской области. Будет ли экономически выгодно транспортирование высокодисперсного компонента в другие регионы Российской Федерации?
4. Можно ли использовать разработанные теплоизоляционные материалы для увеличения предела огнестойкости, например, металлических конструкций?

Необходимо отметить, что приведенные замечания носят уточняющий или рекомендательный характер, и совершенно не снижают значимости и положительной оценки представленной работы.

На основании вышеизложенного можно заключить, что Марией Аркадьевной Фроловой подготовлена и представлена к защите самостоятельно выполненная законченная научно-квалификационная работа

на соискание ученой степени доктора технических наук, в которой успешно решена актуальная проблема, имеющая важное хозяйственное значение, изложены новые научные положения, научно-технические и технологические решения, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие строительной отрасли России. В частности, решена проблема создания единой научной концепции получения, оценки качества и рационального применения механоактивированного минерального сырья для повышения эффективности строительных композитов различного функционального назначения, получаемых с использованием порошковых систем.

Диссертация по своей актуальности, новизне научных положений, теоретической и практической значимости полученных результатов в полной мере соответствует требованиям п.п. 9-11, 13, 14, установленным Положением о присуждении ученых степеней (Постановление Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г., в действующей редакции) для диссертаций, представленных на соискание ученой степени доктора технических наук, а ее автор, **Фролова Мария Аркадьевна**, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.1.5. Строительные материалы и изделия.

Официальный оппонент:

доктор технических наук, специальность 2.1.5
– «Строительные материалы и изделия»,
доцент, профессор кафедры технологии
строительного производства Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения «Грозненский
государственный нефтяной технический
университет имени М.Д. Миллионщикова»



Саламанова
Мадина Шахидовна

« 14 » / 10 2025 г.

Адрес: 364051, Чеченская республика, г. Грозный, пр. Исаева, 100.
ФГБОУ ВО « Грозненский государственный нефтяной технический университет
имени академика М.Д. Миллионщикова».

Тел.: +7(928)000-21-18

E-mail: madina_salamanova@mail.ru

Подпись д.т.н., доцента Саламановой М.Ш. **Заверяю**
Проректор по Научной работе ГГНТУ



Сайдумов М.С.