

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**

Актуальность темы диссертационной работы

Объектом исследования, представленной на оппонирование диссертационной работы, являются сапонитсодержащие отходы, образующиеся в результате добычи алмазов Архангельской алмазодобывающей провинции. Учитывая их многотоннажность (до 4 млн. тонн в год), переработка этого материала с целью эффективного использования, в частности, при создании строительных композитов различного функционального назначения несомненно актуальна с технологической, экологической и экономической точек зрения. Так, например, технология, основанная на использовании отходов в комбинации с природным минеральным сырьем или их модификации, позволяет производить широкий ряд востребованных рынком материалов. Экологическая составляющая актуальности исследований в данном направлении определяется возможностью утилизации отходов, что сокращает (или полностью удаляет) загрязнения прилегающих территорий, воздушных и водных бассейнов, уменьшает (или ликвидирует) затраты на содержание отвалов, высвобождая территории из-под них. Экономический аспект актуальности исследований связан прежде всего с возможностью вовлечения отходов в хозяйственный цикл, приводя таким образом к экономии сырья, материальных и топливно-энергетических ресурсов. Вышеперечисленные составляющие нашли свое отражение в диссертационной работе Фроловой Марии Аркадьевны, что позволяет сделать заключение об актуальности представленных исследований. Кроме того, считаю, что разработанная и предложенная автором работы единая концепция получения, оценки и рационального применения минерального сырья для повышения эффективности строительных композитов различной функциональной принадлежности соответствует национальным проектам по внедрению технологических инноваций и обеспечению технологического лидерства Российской Федерации.

Новизна, теоретическая и практическая значимость диссертационной работы

По мнению оппонента, в качестве **научной новизны** исследований необходимо отметить следующие положения:

- теоретически обосновано и подтверждено результатами экспериментальных исследований применение сапонитсодержащей твердой фазы, выделенной из суспензии оборотной воды процесса обогащения кимберлитовых руд в качестве сырьевого материала для производства строительных композитов различного функционального назначения. С этой целью разработаны физико-химические базисные основы получения и эффективного использования механоактивированного сапонитсодержащего порошка (МСП), которые заключаются в последовательной оценке: энергетических параметров сырьевых компонентов; результативности механоактивации материалов, определяемой по критериям активности поверхности и фрактальной размерности;
- введено и научно обосновано понятие активности поверхности порошков, которая характеризует долю общего запаса генетически обусловленной потенциальной энергии системы, перешедшей в свободную поверхностную энергию при механоактивации сырья. Фрактальная размерность является показателем изменения морфологии поверхности, образованной частицами дисперсного материала. Предложена и апробирована на минеральных порошках различной генетической природы энергетическая модель количественной оценки эффективности механоактивации по вышеперечисленным критериям;
- доказана правомочность использования аналоговой величины постоянной Гамакера как критерия выбора дисперсных компонентов, композиция из которых способствует проявлению системного синергетического эффекта при достижении максимальной консолидации композиции. Разработаны методические приемы экспериментального определения этой характеристики для минеральных порошковых систем, дана динамика изменения данного параметра при проведении процесса механоактивации сапонитсодержащего материала и полиминеральных песков ряда месторождений Архангельской области;
- предложены термодинамические модели, определяющие характер функциональной взаимосвязи между степенью измельчения, величиной изменения свободной поверхностной энергии и значением удельной поверхности порошковых минеральных систем. При этом установлено, что для изучаемых систем существует область термодинамической совместимости компонентов, которая характеризуется активизацией процессов структурообразования и, как следствие, самопроизвольной консолидацией зерен в системе «клинкерные минералы – вода – модификатор – наполнитель»;
- установлено, что применение МСП в качестве минерального модификатора для мелкозернистых бетонов оказывает влияние на процесс структурообразования композита, проявляя пластифицирующее действие на этапе приготовления бетонной смеси; связывании гидроксида кальция, выделяющегося при гидратации клинкерных минералов, с образованием гидросиликатов кальция второй генерации на этапе набора прочности; пролонгированной дегидратации сапонита с выделением связанной воды и ее участием в процессах гидратации в более поздние сроки твердения бетона;

- обоснована и экспериментально подтверждена эффективность применения МСП в качестве вяжущего при производстве теплоизоляционных минераловатных изделий и конструкционно-теплоизоляционных композитов, получаемых на основе базальтового волокна. Предложен механизм структурообразования термостойкого сапонит-базальтового материала, сохраняющего стабильность свойств и структуры при температуре эксплуатации до 1000 °С;

- предложен и экспериментально подтвержден механизм кристаллохимических трансформаций МСП при температурном и механическом воздействии. Реализация выявленных условий модификации сапонита позволяет получить в качестве конечного продукта магнезиальное вяжущее, что открывает перспективы использования МСП в качестве сырья для производства магнезиального цемента.

Теоретическая значимость работы связана с предложенным новым подходом получения, прогнозирования свойств и определения областей применения механоактивированных компонентов из минерального сырья природного и техногенного происхождения, созданием минеральных композиций на их основе с позиции термодинамической совместимости минеральных порошков, отличающихся вещественным составом. Таким образом, можно констатировать, что приводимые в диссертации результаты дополняют теоретические и методологические основы проектирования строительных композитов неорганической природы.

Адаптированы принципы кристаллоэнергетики, связанные с определением энергии атомизации и энергоплотности горных пород различных генетических типов, для оценки эффективности процессов механоактивации сырья и его консолидации при создании композиционных строительных материалов.

Практическую значимость исследований подтверждают: разработанные методы и критерии оценки эффективности физико-химических процессов, протекающих при механоактивации компонентов, и математические модели, описывающие параметры структуры сырьевых материалов, определяющие свойства строительных композитов; разработанная технология получения МСП из выделенной твердой сапонитсодержащей фазы; предложенные составы мелкозернистых бетонов с использованием механоактивированного сапонитсодержащего порошка в качестве минеральной модифицирующей добавки и составы и технологические параметры получения сапонит-базальтовых минеральных теплоизоляционных композиций.

Структура и содержание диссертационной работы

Диссертация состоит из 8 глав, изложена на 433 страницах машинописного текста, список литературы из 516 источников, 16 приложений.

Глава 1. Дана характеристика минерально-сырьевой базы, используемой для проведения исследований, на основании предложенных критериев (ценовой уровень, объем запасов, энергоплотность) выделены перспективные сырьевые

ресурсы для выполнения теоретических и экспериментальных изысканий. Разработаны принципы многоуровневой иерархической модели энергетической классификации горных пород, объединяющей сырьевые материалы различных генетических групп. Введено и научно обосновано новое понятие «активность поверхности дисперсной системы», которое предложено использовать в качестве интегрального критерия оценки эффективности процесса механоактивации при получении минеральных порошков.

Глава 2. В данной главе излагаются теоретические основы предложенного нового метода составления минеральных композиций с применением механоактивированных порошковых систем. Считаю, что научную суть предлагаемого материала точно отражает название этой главы «Критерии оценки эффективности комбинирования сырья при создании минеральных полидисперсных композиций». В результате обоснованных теоретических положений установлено, что в случае дезинтеграции сырьевого материала (одного из основных технологических процессов передела горных пород) важнейшей характеристикой является энергетическое состояние системы, оцениваемое по величине поверхностной энергии, которая является информативным критерием, характеризующим способность конденсированной системы к трансформационным превращениям под воздействием факторов различной природы. Предложена энергетическая модель оценки результативности механоактивации по критериям активности поверхности и фрактальной размерности. Разработан математический алгоритм количественного определения данных параметров. На основе классических представлений кристаллохимии, связанных с характеристикой кристаллической решетки минералов, показана преимущественная модификация при механическом помолу сапонита в серпентин. Для определения рациональных составов минеральных смесей (порошков) показано наличие (введено понятие) области термодинамической совместимости компонентов, характеризующейся интенсивным ван-дер-ваальсовым взаимодействием дисперсных фаз. Данный факт позволяет определить оптимальные составы композиций из минеральных систем. Показано, что критерием выбора сырьевого материала для дальнейшего получения композиций, компоненты которых при смешении будут проявлять синергетический эффект является величина аналоговой постоянной Гамакера, разработаны методические приемы количественного определения данной величины.

Глава 3. Данная глава диссертации посвящена разработке способа выделения сапонитсодержащего материала из водной суспензии оборотной воды, определения его характеристик и модификационных превращений при механическом диспергировании. Так, показано, что наиболее целесообразным способом выделения сапонитсодержащего материала (ССМ) является метод электролитной коагуляции, основанный на введении в суспензию хлорида магния. Определена оптимальная его концентрация, позволяющая получать максимальный положительный эффект. Доказано, что механический помол ССМ правомочно

рассматривать как процесс механохимической активации, в результате которой происходит разрушение слоистой структуры минерала, перестройка трехслойной кристаллической решетки сапонита в двухслойную, характерную для минерала серпентина. Кроме того, в процессе данной модификации выделяется аморфная форма диоксида кремния, способная химически взаимодействовать с гидроксидом кальция, образующимся в результате гидратации клинкерных минералов с синтезом в качестве конечного продукта гидросиликатов тоберморита.

Выявлены условия и предложен механизм кристаллохимических трансформаций МСП при высокотемпературном воздействии. Сушка МСП до постоянной массы при невысокой температуре (не выше 50 °С) обеспечивает удаление свободной воды из кристаллической решетки сапонита. Последующая механоактивация материала, содержащего в кристаллической решетке связанную воду, обеспечивает переход трехслойной структуры сапонита в двухслойную, характерную для серпентина. Обжиг при температуре 700–800 °С способствует дальнейшей трансформации серпентина в форстерит, азаклочительный помол приводит к синтезу магнезита. Последующий обжиг полученного полуфабриката обеспечивает разложение карбоната магния и позволяет получить магнезиальное вяжущее. Это открывает перспективы для использования МСП в качестве сырья для производства магнезиального цемента.

Глава 4. Данная глава посвящена результатам исследований, связанных с установлением механизма проявления вяжущих свойств МСП, разработке экспресс-способа определения активности минеральных вяжущих композиций, оценкой гидравлической активности механоактивированного сапонитсодержащего порошка (причем, новым, до настоящего времени не применяемым в практике строительного материаловедения, потенциометрическим методом). Установлено, что МСП при контакте с водой проявляет свойства связующего агента, что связано с увеличением содержания активной аморфной фазы и сопровождается ростом параметра активности поверхности порошка. Исходя из этого сделан вывод о том, что вариантом использования МСП является его добавка в цементы.

Глава 5. В пятой главе диссертации представлены исследования, связанные с изучением характера влияния водосорбционной активности МСП, как минерального модификатора для мелкозернистых бетонов, на процессы структурообразования композита. Установлено оптимальное содержание высокодисперсной минеральной добавки (с требуемыми характеристиками) в составе бетонной смеси и получены образцы мелкозернистого бетона. Введение МСП позволяет управлять процессом структурообразования смеси в процессе твердения бетонного композита и обуславливает значительное увеличение его прочности и морозостойкости. Данное явление достигается посредством стабилизации уровня пересыщения водной фазы, позволяющей, в свою очередь, улучшить микроструктуру затвердевшей матрицы. Разработаны и предложены рецептуры морозостойких мелкозернистых бетонов, использующих

высокодисперсную минеральную добавку, полученную на основе сапонитсодержащих отходов алмазодобывающей промышленности.

Глава 6. В данной главе приводятся результаты исследований, посвященных разработке материалов для теплоизоляции на основе сапонит-базальтового сырья. Установлено, что механоактивированный сапонитсодержащий порошок (МСП) является эффективным вяжущим агентом в процессе получения из гидромасс сапонит-базальтовых материалов. Кроме того, выдерживание гидромасс состава «МСП - базальтовое волокно» при температурных режимах, не превышающих 200 °С, обеспечивает получение теплоизоляционного материала в виде минераловатных плит. Характеристики этих плит соответствуют требованиям ГОСТа для теплоизоляционных изделий из минеральной ваты, изготовленных с применением синтетического связующего марки ПМ40 (плита мягкая). В результате изучения состава и физических свойств базальтов месторождения «Мяндуха» Архангельской области 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. Установлено, что при температурной обработке выше 850 °С завершаются все структурные и химические преобразования в затворенном водой механоактивированном сапонитсодержащем порошке. Результатом проведенных исследований стали разработанные составы и технологические параметры получения сапонит-базальтовых теплоизоляционных и конструкционно-теплоизоляционных материалов.

Глава 7. В этой главе показаны перспективные направления использования механоактивированного сапонитсодержащего порошка в индустрии строительных материалов. В этом плане приводится имеющийся значительный научный задел в направлении получения магнезиальных вяжущих композиций и изготовления огнеупорной керамики.

Глава 8. Материал этой главы освещает технологию производства механоактивированного порошка (технология и технико-экономическое обоснование), внедренную на АО «Севералмаз». Реализация технологических решений основана на использовании цепи аппаратов, позволяющих доводить поступающий на переработку сапонитсодержащую твердую фазу (кек) до заданной остаточной влажности путем использования сушки в туннельной сушилке, предварительного дробления высушенного материала и финишной его механоактивации до заданной удельной поверхности путем помола на шаровой мельнице. Разработан технологический регламент получения минерального сапонитсодержащего порошка. Производительность технологической линии по конечному продукту достигает 1 т/ч.

Следует отметить, что полученные в рамках диссертационной работы научные и практические результаты промышленной апробации используются в

учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров по образовательным программам различных строительных направлений.

Достоверность научно-теоретических положений и полученных результатов обеспечиваются: комплексным подходом к решению поставленных задач; системным анализом научной литературы; теоретическим обоснованием предлагаемых решений; методически обоснованным комплексом исследований; результатами, полученными с помощью современных методов исследования; логически верно сформулированной рабочей гипотезой и, как следствие, грамотно поставленной целью работы.

Степень обоснованности научных положений диссертационной работы

Автором, М.А. Фроловой, на основании анализа значительного количества представленных литературных источников (более 500 библиографических ссылок) доказана целесообразность применения минеральных порошков (МП) в индустрии строительных материалов. Так, МП в зависимости от состава являются неотъемлемым компонентом при производстве композиционных вяжущих, различных видов бетонов, сухих строительных смесей, асфальтобетонов и пр. Однако, анализ современного состояния исследований в области оценки, прогнозирования и управления физико-химическими свойствами дисперсных систем на основе МП показывает отсутствие комплексных решений и методик, позволяющих на начальных стадиях переработки (выбора оптимального минерального сырья по вещественному составу, способа его механоактивации и пр.) оценить активное неравновесное энергетическое состояние анализируемого объекта, которое определяет эффективность протекания и ускорения химических процессов на границе раздела фаз при формировании композиционных смесей. Поэтому, как справедливо отмечает автор, при формировании энергетически неравновесных условий при механоактивации многокомпонентных смесей разработка математической (физико-химической) модели, характеризующей трансформацию структуры частиц, является ключевой задачей, решение которой имеет определяющее значение при выборе компонентов, оценке интенсивности процессов на границе раздела фаз, установлении корреляционных зависимостей между поверхностными явлениями и свойствами материала. Считаю, что положения диссертации сформулированы верно и в логичной последовательности, содержат пункты научной новизны, которые соответствуют поставленной в работе проблеме и имеют высокую значимость для дальнейшего развития.

Актуальность, состоятельность и научная значимость развиваемого М.А. Фроловой направления подтверждается финансовой поддержкой ряда грантов (ГК № 14.518.11.7018 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы»; РНФ 22-23-00047, 23-13-20013; Соглашения в рамках постановления Правительства РФ от 9 апреля 2010 года № 218 № 124-10-22-СА от 19.10.2022), а

также наличием более 130 опубликованных научных трудов, полученных 5 патентах и изданных трех монографиях.

Замечания по диссертационной работе

Несмотря на высокий уровень проведенных соискателем исследований, которые, без сомнения, имеют научную и практическую ценность, к представленным для оппонирования материалам (диссертация и автореферат) имеются некоторые замечания, требующие пояснения или уточнения:

1. В диссертации М.А. Фролова использует в качестве минерального компонента в композиции с сапонитсодержащим материалом полиминеральные пески двух месторождений, которые по энергоплотности относятся к высокоэнергоплотным материалам. На мой взгляд требует объяснения вопрос, почему для создания минеральных композиций низкоэнергоплотный материал менее выгоден?
2. В представленной энергетической модели активации поверхности (гл. 2) в качестве одного из критериев обосновывается параметр «степень изменения поверхностных свойств». В то же время введен интегральный параметр «активность поверхности» механоактивированного материала. Есть ли необходимость использовать эти две характеристики?
3. Известно, что температурный режим значительно влияет на сорбционные свойства адсорбентов, однако в диссертационной работе результаты подобных исследований для МСП отсутствуют (гл. 5).
4. В диссертации показано, что сапонит проявляет сорбционно-десорбционные свойства по отношению к влаге. В случае значительного увлажнения теплоизоляционной плиты на сапонитсодержащем вяжущем, возможна ли тепловая регенерация теплоизоляционного материала для восстановления его характеристик? Проводились подобные эксперименты?
5. В диссертации представлена технология получения МСП, а как технологически добавлять этот порошок, например, на заводе по производству бетонных изделий. Этот технологический процесс в диссертации не представлен.
6. В качестве одного из критериев оценки эффективности механоактивации высокодисперсных порошков при помоле предлагается использовать «активность поверхности», которая показывает долю общего запаса энергии, перешедшую в поверхностную, за счет разрыва химических связей. Однако, известно, что после прекращения воздействия, система стремится к самопроизвольному уменьшению свободной энергии за счет формирования новых химических связей. Из текста диссертации не ясно, как изменяется во времени показатель «активность поверхности» активированных порошков и на какой временной период сохраняется эффект от механоактивации.

Указанные замечания не носят принципиального характера и не снижают общую положительную оценку работы.

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

Диссертационная работа Фроловой Марии Аркадьевны на тему «Физико-химические основы получения и рационального использования механоактивированного сапонитсодержащего порошка при производстве строительных композитов» представляет собой завершённую научную работу, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение и изложены новые научно-обоснованные технологические решения, которые вносят значительный вклад в развитие страны.

На основании вышеизложенного, диссертационная работа по своей актуальности, разработанной научно-обоснованной рабочей гипотезы, задачам, научной новизне, обоснованности основных положений, достоверности, 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
по специальности 05.02.13 – Машины,
агрегаты и процессы (по отраслям),
профессор, проректор по науке и инновациям,

Румянцева
Варвара Евгеньевна

«_15_»_октября_2025_г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный политехнический университет» (ФГБОУ ВО «ИВГПУ»).

Адрес университета: 153000, г. Иваново, Шереметевский пр-т, 21.

Тел.: +7 (4932) 30-14-43

E-mail: uni@ivgpu.ru

Личную подпись доктора технических наук, профессора Румянцевой Варвары Евгеньевны удостоверяю:

Ученый секретарь Ученого совета ИВГПУ,

д.т.н., профессор _____ Трушинцева Наталья Александровна

