

## ОТЗЫВ

официального оппонента доктора технических наук, профессора Масленниковой Людмилы Леонидовны, на диссертационную работу Дубинецкого Виктора Валерьевича на тему: «Керамический кирпич полусухого прессования с применением минеральных продуктов отходов бурения», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.1.5. – «Строительные материалы и изделия».

На отзыв были представлены следующие материалы:

- текст диссертационной работы в объеме 208 страниц компьютерной верстки и 3 приложения;
- автореферат объемом 23 страницы.

### Актуальность темы исследования

Керамический кирпич остается привлекательным и востребованным материалом в строительстве, но запасы природных кондиционных глин катастрофически сокращаются. Все это требует вовлечения в производство строительной керамики, как наиболее материалоемкого производства, различного глинистого сырья, в том числе некондиционного, а также техногенных отходов. В настоящее время отечественные предприятия вынуждены отказаться от применения качественных привозных глин и ориентироваться на использование регионального алюмосиликатного сырья, в составе которого присутствуют различные примеси. Это обуславливает, как правило, низкие технологические свойства местных глин и ухудшение эксплуатационных качеств керамического кирпича.

Известно, что промышленные отходы по своему составу и свойствам способны не только заменить природное сырье, но и улучшить некоторые свойства керамических материалов. Для регулирования исходных свойств глин применяются добавки разной химической природы, которые в композиции с алюмосиликатным сырьем участвуют в процессе спекания, определяя направленное фазо- и структурообразование кирпича. В качестве таких добавок используются разнообразные отходы промышленности, одной из разновидностей которых являются карбонатсодержащие отходы бурения скважин в виде шламов. В регионах, где развита промышленная добыча и переработка газа и нефти, решение проблемы утилизации таких шламов, характеризующихся многотоннажностью, несомненно, актуально. Научные разработки по использованию кальцийсодержащих карбонатных природных

и техногенных материалов широко известны. Однако они в большей мере связаны с применением их совместно с более качественным глинистым сырьем, а диссертант использует местные суглинки. Тем не менее, расширение производства стеновых и отделочных материалов на основе местного глинистого сырья пестрого состава и отходов весьма затруднено. Причиной такого положения является, прежде всего, слабость, а в некоторых случаях и отсутствие теоретической базы по управлению физико-химическими и технологическими процессами производства, происходящими при получении строительной керамики при использовании нового сырьевого компонента. Поэтому до сих пор в строительном материаловедении остаются актуальными исследования по выявлению процессов фазообразования и формирования структуры керамики при низкотемпературном обжиге в зависимости от химико-минералогического состава сырьевых компонентов и технологических факторов с получением стеновой керамики с прогнозируемыми свойствами.

Проблемы современного строительного материаловедения, особенно в производстве обжиговых керамических изделий, связаны с необходимостью повышения их качества, которое обеспечивается, с одной стороны, работой технологического и теплотехнического оборудования, а с другой – использованием качественного природного сырья с постоянным химическим, минералогическим составом, дообжиговыми и полеобжиговыми свойствами.

Если реконструкция и техническое перевооружение предприятий проходит достаточно успешно, то истощение сырьевой базы в производстве керамических материалов и, прежде всего, стеновой керамики, вызывает необходимость в использовании мало качественного, некондиционного и техногенного сырья, которое не обеспечивает заданные эксплуатационные свойства. Именно поэтому получение керамического кирпича высокой марочности на основе суглинков и карбонатсодержащих отходов бурения возможно только при условии создания научно-обоснованной системы управления дообжиговой и послеобжиговой структурой, за счет установления основных технологических факторов и физико-химических процессов, обеспечивающих формирование фазового состава с необходимыми свойствами керамического кирпича.

В связи с этим диссертационное исследование Дубинецкого Виктора Валерьевича, посвященное разработке технологии производства керамического кирпича с применением минерального продукта отхода бурения (МПОБ), несомненно, является актуальным.

## **Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.**

Основные научные положения, выводы и рекомендации, представленные в работе, являются достаточно обоснованными, экспериментально доказанными и не противоречат известным физико-химическим положениям в области строительного материаловедения силикатов.

Автор на основе глубокого анализа правильно обозначил цель и задачи исследования. Соискателем поставлена сложная задача - получение качественной продукции на основе отходов бурения и суглинистых пород. Решение этой задачи заключается не только в оптимальном использовании техногенного материала, но и предварительной его активации, что в дальнейшем обеспечивает протекание процессов, влияющих на формирование структуры и фазового состава кирпича с улучшенными физико-механическими свойствами при более низких температурах обжига. Это свидетельствует о глубоком понимании автором поставленной цели и детальном выборе научно-технологических путей ее достижения.

Цель диссертационной работы и задачи дальнейших исследований закономерно вытекают из приведенных в аналитическом обзоре сведений об эффективности использования кальцийсодержащих материалов различного происхождения, позволяющих управлять формированием фазового состава и свойствами строительной керамики при низкотемпературном обжиге. Соискателем изучены и критически анализируются известные достижения и теоретические положения других авторов - по вопросам экономической целесообразности применения для этой цели техногенного карбонатного сырья. Список литературы содержит 183 наименования, в том числе зарубежных авторов. Представленный в главе 1 литературный обзор адекватно отражает современное состояние исследований в области разработки ресурсосберегающих технологий получения стеновой керамики. Выводы, которые делает автор в конце обзора, вполне логичны.

Анализ отечественного и зарубежного опыта в данном направлении, а также детальное изучение суглинков Бузулукского и Бугурусланского месторождений и отхода бурения позволил теоретически обосновать возможность использования предлагаемой композиции и экспериментально установить влияние содержания отходов на технологические свойства масс, послеобжиговые свойства черепка и основные технологические режимы подготовки.

Предложенный автором метод обработки МПОБ позволяет прогнозировать активацию процессов спекания керамического кирпича за

счет образования расплава при более низких температурах, обеспечивая в дальнейшем ускорение процессов структуро- и фазообразования, что подтверждается результатами, полученными в данной работе.

Следует отметить, что методология проведения технологических исследований (гл. 3, 4) и последовательность проведенных испытаний, подтверждаемая большим экспериментальным материалом, позволила автору установить закономерности и физико-химическую сущность процессов. Такой подход дает автору возможность управления формированием фазового состава и структуры строительной керамики низкотемпературного спекания с улучшенными технико-эксплуатационными свойствами в условиях истощения запасов качественного глинистого сырья.

Соискателя отличает методичность и последовательность выполнения исследований, которые позволили ему оптимизировать полученные результаты за счет использования математического метода планирования эксперимента, разработать и запатентовать технологию изготовления керамического кирпича, включающую наряду с оптимальными составами энергосберегающие технологические режимы производства.

К достоинствам работы следует отнести физико-химические исследования с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового методов анализа, а также использование оптической и растровой электронной микроскопии, ртутной порометрии.

Все главы диссертации завершаются выводами, которые логически обобщены в заключении. Представленные результаты, научные положения, выводы и рекомендации не противоречат известным теоретическим исследованиям в данной области, не вызывают сомнения в необходимости их использования для развития строительной индустрии в направлении создания энергоэффективных технологий мало материалоемких композитных материалов с высокими эксплуатационными свойствами.

**Достоверность и новизна положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.**

В работе представлены результаты лабораторных, методически правильно построенных и проведенных экспериментальных и физико-химических исследований, достоверность которых доказывается применением комплекса стандартных методик и методов (рентгенофазовый анализ, оптическая и растровая электронная микроскопия, дифференциально-термический анализ и др.), выполненных на современном оборудовании, обработкой результатов экспериментов статистическими методами, представительным объемом проведенных лабораторно-технологических

исследований и актом внедрения этих результатов на ООО «ТД Бузулукский кирпичный завод».

Результаты, полученные Дубинецким В.В, являются достаточно новыми научными знаниями в области строительного материаловедения.

Научная новизна выполненной работы определяется, с моей точки зрения, следующими основными положениями:

1. Разработаны технологические основы обработки карбонатсодержащего минерального продукта отхода бурения на амбаровых площадках 6 % раствором HCl и научные основы влияния такой обработки на физико-механические характеристики керамического кирпича, заключающиеся в разрушении молекулярно-капиллярных связей в поровом пространстве карбонатных пород, дестабилизации кристаллической решетки и химическом разрушении структуры арагонита, доломита, с безопасным выделением CO<sub>2</sub> и воды, образованием CaCl<sub>2</sub> в твердом виде с плотностью 2,51 г/см<sup>3</sup> и раствора CaCl<sub>2</sub>[OH<sub>2</sub>] ещё до обжига. Такой прием с одновременным выгоранием органических веществ, обеспечивает более раннее появление жидкой фазы при температуре 550-600 °С, а в интервале t = 772 – 782 °С плавление CaCl<sub>2</sub>, что увеличивает ее количество на 3 – 4 % и определяет понижение температуры диссоциации карбонатных соединений суглинка (кальцита) с 870 до 820 °С, с интенсификацией набора прочности кирпича в среднем на 25 % за счет образования в структуре синтезированного керамического композита кристаллических фаз анортита, геденбергита, твердых растворов сложного состава с волластонитовой структурой.

Существует множество экспериментальных работ по вводу в керамическую шихту карбонатсодержащего продукта (напр. ученые ВНИИСТРОМ им. Будникова) – это и ввод мела, и ввод оксидов в керамическую шихту. Однако, как показали исследования, при добавлении мела в шихту необходимо повышать температуру обжига как минимум до 1020°С. Автор решает эту проблему путем обработки карбонатсодержащего минерального продукта отхода бурения на амбаровых площадках 6 % раствором HCl ещё до обжига, тем самым снижая температуру обжига до 1000°С.

Управление свойствами строительной керамики на основе техногенного сырья рассматривается как важная проблема во многих научных направлениях. Существует ряд теорий, в которых большое внимание уделяется физико-химическим процессам, происходящим при обжиге таких систем. Однако учет дестабилизации кристаллической решетки и химического разрушения структуры арагонита, доломита, с безопасным выделением CO<sub>2</sub> путём обработки 6 % раствором HCl до автора не рассматривался.

2. Второе положение научной новизны заключается в выявлении особенности формирования структуры системы суглинок-АКМПОБ в обжиге. Выявлено, что легкоплавкая суглинистая оболочка частиц химически активированного карбонатсодержащего минерального продукта отхода бурения оплавляется фрагментально, определяя точечный механизм спекания частиц пресс- порошка, и их последующую агрегацию расплавом.

Несомненная заслуга автора здесь заключается в привлечении термодинамических характеристик для обоснования вероятности образования кальцийсодержащих фаз в твердофазовых реакциях. Автором выполнены достаточно сложные расчеты по получению значений энтальпии, энергии Гиббса и теплоемкости для предполагаемых реакций при различных температурах, что позволило ему предположить образование анортита, геденбергита, как упрочняющих фаз в керамическом кирпиче.

3. Третья принципиальная позиция научной новизны заключается в исследовании пористой структуры. Диссертантом установлено, что диссоциация кальцита суглинка при обжиге обуславливает укрупнение диаметра пор в среднем на 15 % и перераспределение структуры пор в сторону увеличения переходной и безопасной пористости, что обеспечивает морозостойкость, паропроницаемость и эксплуатацию кирпича в естественных условиях с высоким коэффициентом конструктивного качества, равным 10 МПа.

Новизна результатов работы подтверждена патентом Российской Федерации.

Таким образом, сформулированные основные выводы и положения научной новизны работы не вызывают сомнений, и отражают личный вклад автора в теорию и практику разрабатываемой научно-технической проблемы, связанной с расширением сырьевой базы керамических материалов полусухого прессования, прогнозирования эксплуатационных свойств изделий на основе низкосортных суглинков и карбонатсодержащего минерального продукта отхода бурения при низкотемпературном обжиге.

#### **Практическая ценность диссертационной работы.**

Практическая значимость работы не вызывает сомнений. Тем более, что объем образования отходов бурения значительно превосходит их потребление, а исследований по использованию отхода в самой материалоемкой отрасли – производстве строительных материалов не проводилось. Поэтому разработки автора по получению керамического кирпича с улучшенными физико-механическими параметрами на основе местного глинистого сырья и отходов бурения имеют научно-практический интерес.

На основании научных выводов соискатель предлагает целый ряд технических решений, связанных с усреднением, обработкой отходов бурения соляной кислотой, обосновывает возможность его использования в смеси с суглинками при конкретных технологических показателях: гранулометрическом составе пресспорошка, его влажности, давлении прессования полуфабриката, режимов сушки и обжига, что в конечном итоге приводит к получению керамического кирпича марок М150, М125 с повышенной морозостойкостью, прочностью при сжатии и рядом других эксплуатационных показателей. Дубинецким В.В., разработан технологический регламент производства керамического кирпича полусухого формования на основе суглинка и минерального продукта отхода бурения.

Практическая значимость работы заключается также в утилизации многотоннажного техногенного продукта – отхода бурения, который в огромных количествах накапливается на территории нефтегазовых скважин, что позволяет решать экологические и экономические задачи нефтегазовой отрасли и региона.

**Личный вклад автора в получение результатов, изложенных в диссертационной работе.**

Научные результаты, выносимые на защиту и составляющие новизну диссертационной работы, получены и сформулированы В.В. Дубинецким самостоятельно. Соискатель определил пути решения поставленных задач, сформулировал основные выводы на основе анализа полученных в ходе экспериментальных исследований результатов, лично принимал участие в разработке технологических решений и их промышленной апробации. В совместных работах В.В. Дубинецкому принадлежит постановка цели и задач исследования, ряд интересных идей, обработка результатов и формулирование выводов.

**Степень завершенности и качество оформления работы.**

Диссертационная работа В.В. Дубинецкого является завершенным научным исследованием, выполненным на актуальную тему, содержит новые научные результаты, имеющие практическую ценность. Выводы по главам вполне обоснованы и конкретны.

По теме диссертации опубликовано 21 научная статья, в том числе 9 статей в российских рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень рекомендованных ВАК, 4 статьи в изданиях, входящих в международную реферативную базу данных и систем цитирования Scopus. Получены 2 патента на изобретение: № 2646292 РФ, № 2750796 РФ.

Диссертационная работа В.В. Дубинецкого выполнена на высоком научном и практическом уровне. Диссертация изложена логично и последовательно, грамотным и лаконичным языком, доступным для понимания широкому кругу специалистов. Содержание публикаций полностью отражает все результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, и имеют научную и практическую значимость для строительной индустрии.

В представленном соискателем автореферате достаточно полно раскрыто содержание диссертационной работы при одновременном сохранении ее структурного построения. Выводы по диссертации сделаны с достаточной полнотой и научной обоснованностью и соответствуют полученным результатам. Оформление диссертационной работы в основном соответствует требованиям ГОСТ Р 7.0.11–2011 «Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления».

#### **Общая характеристика работы.**

Рецензируемая работа выполнена на 208 страницах машинописного текста, включает 58 рисунков и 32 таблиц и состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 183 источников и 3 приложений. Автореферат диссертации имеет объем 23 страницы.

*Во введении* соискателем обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость.

*Первая глава* посвящена анализу применения в современном керамическом производстве карбонатсодержащего природного и техногенного сырья, на основе которого формируется различный фазовый состав и свойства материала.

Представленный в главе 1 литературный обзор, включающий 183 наименования источников, в том числе зарубежных авторов, достаточно полно отражает современное состояние исследований в области технологий стеновых керамических материалов.

*Во второй главе* приведены методы оценки свойств исходных материалов, структуры и свойств готовой продукции.

Представлены результаты физико-химических, технологических и послеобжиговых исследований свойств суглинков Бузулукского и Бугурусланского месторождений и отхода бурения, дана их характеристика по существующим классификациям, согласно требованиям соответствующих ГОСТов. Определены структурно-фазовые превращения, протекающие при термической обработке в суглинистых породах и отходах бурения, а также



динамика изменения сушильных и обжиговых свойств в интервале температур 900-1200<sup>0</sup>С. Полученные результаты позволили автору предположить возможность использования КОБ в качестве сырьевого компонента массы и обосновать полусухой способ формования изделий.

*В третьей главе* определены составы сырьевых компонентов шихты, представлены результаты исследований влияния степени измельчения, формовочной влажности и режима прессования на свойства полуфабриката и установлены их оптимальные параметры.

Автором установлена необходимость активации отхода и разработан способ предварительной его обработки 6% раствором HCl, обеспечивающим разрушение структуры карбонатных пород и образованием CaCl<sub>2</sub>, который в дальнейшем способствует формированию структуры керамического кирпича с повышенной плотностью и прочностью.

*В четвёртой главе* проведен термодинамический расчет вероятности образования кальцийсодержащих кристаллических фаз и физико-химические исследования, установлена последовательность структурно-фазовых превращений, которая подтверждается результатами термографических и рентгенофазовых исследований составов керамического черепка, на основе обработанных соляной кислотой и необработанных отходов бурения.

Электронномикроскопические и рентгеноспектральные исследования показали отличие отдельных компонентов структуры по химическому составу, что позволило сделать вывод о протекании химических реакций и формировании твердых растворов сложного состава. Кроме того, эти исследования позволили выявить структуру порового пространства, обеспечивающую при эксплуатации повышение морозостойкости кирпича.

*В пятой главе* приведены результаты опытно-промышленной апробации результатов экспериментальных исследований на кирпичных заводах г. Бузулук и г. Бугуруслан.

Автором предложены технологические условия, которые должны обеспечить необходимые свойства шихте и готовой продукции: организация площадок для обработки соляной кислотой, установка мельницы, обеспечивающий помол компонентов до класса 0,3, режимы сушки и обжига. Произведены расчеты технико-экономической эффективности производства керамического кирпича и его себестоимости на основе минерального продукта отхода бурения.

### **Замечания по содержанию и оформлению диссертационной работы**

Положительно оценивая диссертацию в целом, считаю необходимым сделать следующие замечания:

1. Рис.1.1 Прогноз развития рынка следовало бы указать хотя бы на 2024-2025 г.г., но не прошедшие 2021-2022 гг.
2. Таблица 2.7. Остаток на сите №5 не входит в подсчет модуля крупности по формуле 2.1, т.е.  $M_{кр}=1,7$ .
3. Необходимо пояснить рис. 4.2. т.к. рентгенограммы практически одинаковы.
4. На рис. 4.4 показаны результаты элементного состава, а не «Результаты микроскопического анализа».
5. На рис. 4.7 непонятно какому составу соответствует каждая рентгенограмма, на рис. 4.10 не указано для какого суглинка приведены кривые распределения пористости.
6. В таблице 4.3 и на стр. 147 по всей вероятности ошибочно отнесен диапазон пор размером от 0.1мкм до 0,001мкм к опасным.
7. На стр. 97, 102, 110, 118 автор указывает предполагаемую марку кирпича на основе значений прочности при сжатии, но марка выводится только по значениям прочности при сжатии и при изгибе.
8. Известно, что керамические кирпичи полусухого прессования имеют низкие значения предела прочности при изгибе, однако автор в основном все исследования проводил в зависимости от прочности на сжатие. В связи с этим, хотелось бы знать, каким образом изготавливались лабораторные образцы для испытания предела прочности при изгибе, и какие были размеры лабораторных образцов, т.к. автором не указаны размеры.

### **Заключение о соответствии диссертации требованиям, установленным Положением о порядке ученых степеней**

Диссертация Дубинецкого Виктора Валерьевича на тему: «Керамический кирпич полусухого прессования с применением минеральных продуктов отходов бурения» является законченной, самостоятельно выполненной научно-квалификационной работой. Диссертация содержит научную новизну, решение поставленных научных задач, практическую ценность, имеющие значение в материаловедении для развития области знаний по повышению эффективности использования местного природного глинистого сырья и карбонатосодержащих техногенных отходов при производстве керамического кирпича.

Учитывая актуальность, научную новизну и практическую значимость полученных результатов, можно считать, что диссертационная работа «Керамический кирпич полусухого прессования с применением минеральных продуктов отходов бурения», по своему содержанию и

