

ВІДГУК

офіційного опонента Логвінкова Сергія Михайловича на дисертаційну роботу Присяжної Лариси Василівни «Ресурсо- та енергоощадна технологія клінкерних керамічних матеріалів», подану на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Актуальність теми дисертації.

Зростання будівництва в Україні, наближення його рівня до європейських стандартів вимагає розвитку технології клінкерних керамічних матеріалів, які відрізняються високою щільністю, твердістю, кислототривкістю і механічною міцністю. Залежно від призначення виділяють архітектурно-фасадні клінкерні вироби (клінкерна плитка, стінова клінкерна цегла, для яких характерна висока морозостійкість), дорожні вироби (бруківка для облаштування доріг) з високою міцністю та зносостійкістю, а також технічні вироби (кислототривкі, водостійкі, термокислототривкі та інші), здатні витримувати дію агресивних середовищ та одночасний вплив змінних температурних навантажень.

Існуюча технологія клінкерних керамічних виробів орієнтована на використання спеціальних «клінкерних» глин та передбачає високотемпературний випал виробів (1100–1300 °С), що, враховуючи високі ціни на газове паливо, значно збільшує виробничі енерговитрати. Це, а також обмеженість якісних глин, здатних утворювати щільноспечений матеріал, тривалий час стримувало розвиток виробництва керамічного клінкеру в Україні. Наразі виробництво вітчизняної клінкерної кераміки знаходиться на стадії емпіричних спостережень, та не має ґрунтовної теоретичної бази. Це пояснюється тим, що дослідження в цій галузі майже не проводились впродовж тривалого часу (з 1940-х по 2000-ні роки). Лише останнім часом в літературі з'явилися публікації стосовно розробки мас для клінкерної цегли та визначення впливу складу сировинних композицій на властивості виробів.

Сьогодні вітчизняні виробники вимушені конкурувати з крупними європейськими компаніями, які у більшості мають віковий досвід виробництва. Збільшення експортного потоку та обмеженість запасів високоякісних глин, які дозволяють отримувати вироби з властивостями відповідно світовим стандартам, робить актуальним питання пошуку рішень для реалізації резервів енергоощадження та розширення сировинної бази виробництва клінкерних керамічних матеріалів за рахунок залучення широко розповсюдженої полімінеральної глинистої сировини і техногенних матеріалів, здатних виконувати різні функції залежно від вимог технології.

Отже, дисертаційна робота Присяжної Л.В. є актуальною науково-практичною задачею сучасного матеріалознавства. Її вирішення потребує використання нових наукових підходів та ідей, реалізація яких дозволить при мінімальних витратах енергоресурсів отримати клінкерні керамічні матеріали високої марочності.

Актуальність теми дисертаційної роботи підтверджена також тим, що здобувач, як виконавець, проводив дослідження відповідно до плану науково-дослідної діяльності кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» за держбюджетними НДР МОН України: «Дослідження можливості створення кераміки з покриттями на основі техногенної сировини» (ДР №0111U002277); «Створення малоенергоємних екологічно орієнтованих високоресурсних керамічних матеріалів» (ДР № 0115U000537); «Розробка складів для створення високоефективних неметалічних матеріалів з використанням структурно-фазового моделювання та енергозберігаючих технологічних процесів» (ДР № 0117U004888), а також господарчо-договірної теми «Розробка технології клінкерної цегли на основі глин Лужківського родовища».

Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.

Обґрунтованість та достовірність наукових результатів і висновків не викликає сумніву, оскільки при проведенні досліджень дисертантом використані стандартні методи досліджень, сучасні прилади і сертифіковане лабораторне обладнання, а також комплекс взаємодоповнюючих методів фізико-хімічного аналізу. Сформульовані в дисертаційній роботі висновки повністю відповідають задачам досліджень та відображають головні наукові положення та закономірності, отримані здобувачем. Наукові положення та рекомендації, сформульовані в дисертаційній роботі, є цілком обґрунтованими і логічними; висновки підкріплені експериментальними дослідженнями, що демонструють відтворюваність результатів та не суперечать положенням фізичної хімії силікатів. Достовірність отриманих результатів досліджень підтверджено також актами промислових випробувань та впровадження розроблених клінкерних керамічних матеріалів.

На підставі цього вважаю, що отримані автором експериментальні результати, наукові положення, висновки та рекомендації є достовірними і обґрунтованими.

Наукова новизна отриманих результатів.

Наукова новизна результатів роботи переконлива та полягає в тому, що автор на основі виконаних теоретичних та експериментальних досліджень встановив можливість отримання за енергоощадною технологією клінкерних керамічних матеріалів на основі полімінеральних глин за рахунок науково обгрунтованого використання техногенних матеріалів як інтенсифікаторів спікання, структуро- та фазоутворення.

У дисертаційній роботі вперше одержані такі наукові результати:

1) досліджено особливості спікання різних типів низькосортної полімінеральної глинистої сировини та визначені ознаки їх складу:

– для глинистої сировини, неспікливої в інтервалі температур 1050–1150°C: $Al_2O_3/SiO_2 = 0,11 \div 0,16$; $Al_2O_3/\Sigma RO+R_2O+Fe_2O_3 < 1,0$; $\Sigma RO+R_2O+Fe_2O_3 = 8,9 \div 14,5$; $RO/R_2O = 0,8 \div 1,5$; $K_2O/Na_2O \geq 3,0$;

– для легкоплавкої сировини, схильної до деформації при випалі в інтервалі температур 1050–1100°C: $Al_2O_3/\Sigma RO+R_2O+Fe_2O_3 \geq 1$; $Al_2O_3/SiO_2 = 0,13 \div 0,21$; $\Sigma RO+R_2O+Fe_2O_3 = 8,3 \div 12,2$; $RO/R_2O = 0,78 \div 2,5$; $K_2O/Na_2O \leq 2,8$;

2) досліджено широке коло техногенних матеріалів та визначена їх роль при формуванні клінкерної кераміки: як активаторів фазоутворення, стимуляторів розширення спеченого стану, інтенсифікаторів спікання. Визначені критерії придатності польвошпатвмісних відходів для отримання клінкерних керамічних матеріалів за зниженої температури випалу (до 1100°C), а саме характеристики розплаву, що утворюється при випалі виробів: кількість розплаву ≥ 50 %, в'язкість $10^{3,7} \div 10^{4,5}$ Па·с, поверхневий натяг $0,26 \div 0,29$ Н/м;

3) розроблено принципи проектування складу сировинних сумішей при використанні полімінеральних глин як основної сировини, які полягають у корегуванні складу з використанням техногенних матеріалів для досягнення необхідного вмісту та співвідношень оксидів ($\Sigma RO+R_2O+Fe_2O_3 = 9 \div 15$; $Al_2O_3/SiO_2 = 0,3 \div 0,35$; $\Sigma Al_2O_3+SiO_2/\Sigma RO+R_2O+Fe_2O_3 = 4,5 \div 7,5$; $RO/R_2O = 0,2 \div 0,5$; $K_2O/Na_2O = 3,0 \div 4,0$), що забезпечує отримання виробів з максимальним рівнем спікання ($W = 0,5 \div 4,5$ %) та високою міцністю ($\sigma_{ст} = 30 \div 70$ МПа, $\sigma_{зг} = 6 \div 12$ МПа);

4) встановлено закономірності фазоутворення клінкерної кераміки в умовах енергоощадного випалу: в інтервалі температур 1000–1050 °C відбувається утворення фаз муліту, герциніту, геденбергіту, що сприяє підвищенню міцності клінкерної цегли за рахунок армування кристалічними новоутвореннями склофази, кількість якої не перевищує 20–22 %;

5) визначено закономірності кольороутворення виробів, що враховують склад сировинних композицій і атмосферу випалу; встановлено співвідношення

фазоутворюючих оксидів, які забезпечують формування комплексу кольоротвірних фаз для отримання виробів базової палітри кольорів клінкерної кераміки: коричневого (гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, герциніт $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2\text{O}_4$, магнетит $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$, брауніт $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_6\text{SiO}_{12}$ та/або гаусманіт $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$), теракотового (гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, магнетит $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$, геденбергіт $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$), бежевого (гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, геденбергіт $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$) та жовтого (рутил TiO_2).

Теоретичне та практичне значення результатів дисертації.

Практичне значення одержаних результатів полягає в розробці керамічних мас для отримання стінової, фасадної і дорожньої клінкерної цегли широкої кольорової гама при використанні полімінеральних глин і промислових відходів. Залучення низькосортних глинистих і техногенних матеріалів сприяє розширенню сировинної бази виробництва, виключає сировинну залежність та забезпечує зниження собівартості виробництва.

Використання при виготовленні клінкерної цегли відходів вуглевидобування як основної сировини (95 % у складі маси) сприятиме утилізації багатомільйонних техногенних утворень у вуглевидобувних регіонах країни.

Запропоновані технологічні рішення, в т.ч. формування виробів з використанням напівжорсткої екструзії та зниження температури випалу виробів на $50\div 100\text{ }^\circ\text{C}$, дозволяють помітно знизити виробничі енерговитрати.

Розроблені рецептури мас і технологічні параметри виробництва клінкерної цегли склали підґрунтя для розробки ресурсо- та енергоощадної технології, яка забезпечує виготовлення виробів високої марочності (М 300-700) відповідно до ДСТУ Б В 2.7.-245:2010. Технічна новизна розробок захищена 2 патентами України (патенти № 94329, № 94328).

Розробки пройшли успішні виробничі випробування в умовах ТЗОВ «Керамейя», де впроваджені у виробництво стінової клінкерної цегли і бруківки. Результати дисертаційної роботи впроваджено у навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» при підготовці бакалаврів та магістрів за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія.

Повнота викладення результатів роботи у наукових працях.

Основні наукові результати дисертаційної роботи опубліковано в 24 наукових працях, у тому числі 1 розділі монографії, 9 статтях у журналах і збірниках наукових праць, що входять до переліку фахових видань України за спеціальністю дисертації, серед яких 1 – у виданні, що входить до наукометричної бази *Scopus*), 2 патентах України на корисну модель та 12 – у матеріалах конференцій.

Аналіз основного змісту дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел та 5 додатків. Загальний обсяг дисертації становить 206 сторінок, з них 41 рисунок, 31 таблиця. Список використаних джерел складається з 184 найменувань; 5 додатків розміщені на 15 сторінках.

У *вступі* обґрунтовано актуальність теми, визначено об'єкт і предмет досліджень, сформульовано мету та задачі досліджень, викладено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, охарактеризовано особистий внесок здобувача, наведено відомості про апробацію результатів роботи та публікації за темою дисертації.

Перший розділ дисертації присвячений аналізу науково-технічної та патентної літератури стосовно питань ринку та сучасного стану виробництва клінкерних керамічних матеріалів, теоретичних основ отримання керамічних виробів з максимальним рівнем спікання, раціональних напрямків удосконалення технології виробництва клінкерної кераміки, спрямованих на зниження виробничих енерговитрат. Розглянуто перспективи залучення до виробництва полімінеральної глинистої сировини і багатотоннажних промислових відходів, а також можливості спрямованого фазоутворення для забезпечення комплексу високих експлуатаційних характеристик та розширення асортименту виробів за рахунок варіювання складу атмосфери випалу.

У *другому розділі* наведено відомості щодо хімічного складу різних проявів полімінеральної глинистої сировини, а також промислових відходів, досліджених в роботі. Представлена характеристика використаних розрахункових та експериментальних методів і засобів досліджень складу та властивостей сировинних матеріалів, керамічних мас і готових виробів.

Третій розділ присвячений дослідженням складу і технологічних властивостей різних типів неспікливої полімінеральної глинистої сировини та широкого кола багатотоннажних відходів видобування, переробки гранітів, лужних та лужноземельних сієнітів, збагачення пегматитів, відходів вуглевидобування, шлаків феротитанового виробництва. Визначено особливості хіміко-мінерального складу різних проявів полімінеральної глинистої сировини Харківського, Полтавського та Сумського ярусів та експериментально визначено їх властивості, які обумовлюють придатність сировини для виготовлення клінкерної цегли та плитки. Показано, що жоден з досліджених глинистих матеріалів за характеристиками спікання не відповідає вимогам технології керамічного клінкеру, а тому розглядався як низькосортна сировина. В результаті аналізу отриманих даних визначено особливості глин,

які не здатні утворювати щільноспечені матеріали при випалі в інтервалі температур 1050–1150 °С, а також легкоплавких глин з вузьким інтервалом спеченого стану, які схильні до деформації при випалі у вказаному температурному інтервалі.

Дисертантом досліджено хімічний і гарнулометричний склади, радіаційні і технологічні властивості одинадцяти видів багатотоннажних промислових відходів різного походження, зокрема тих, що утворюються при видобуванні та обробці гранітів, лужних та лужноземельних сієнітів, базальтів та базальтових туфів, збагаченні пегматитів і титано-цирковнових руд, відходів вуглевидобування та шлаків виробництва феротитану. За результатами досліджень з'ясовано функціональну роль зазначених відходів, що належать до високоглиноземних, алюмосилікатних, органо-мінеральних та польвошпат-вмісних груп, стосовно технології керамічного клінкеру, встановлено їх нешкідливість з точки зору радіаційної безпеки, а також визначено умови ефективного використання для корегування властивостей керамічних мас.

У *четвертому розділі* визначено шляхи реалізації резервів енергоощадження у виробництві керамічного клінкеру та представлено результати досліджень, які демонструють можливості зниження енерговитрат на етапах формування, сушки і випалу клінкерної цегли. З урахуванням результатів досліджень складу та властивостей полімінеральних глин і техногенних матеріалів запропоновані технологічні принципи проектування керамічних мас, які ґрунтуються на корегуванні складу та властивостей низькосортних полімінеральних глин за рахунок введення визначеної кількості відходів, що виконують певну роль, орієнтуючись на склади якісних «клінкерних» глин. Ефективність запропонованого способу проектування сировинних композицій підтверджено експериментально при розробці мас для отримання різних видів клінкерної кераміки (стінової і тротуарної цегли, плитки, а також бруківки) на основі неспікливої глинистої сировини з використанням досліджених промислових відходів. Наведено аналіз властивостей зразків у взаємозв'язку з їх фазовим складом та структурою. Показано, що отримані клінкерні виробни за комплексом властивостей відповідають вимогам ДСТУ Б В.2.7-245:2010.

Особливої уваги, на мій погляд, заслуговують результати розробки технології та параметрів виготовлення керамічного клінкеру при використанні як основної сировини (95 %) відходів вуглевидобування, що дозволяють отримати клінкерну цеглу з високою міцністю (М700) за рахунок утворення при випалі фаз герциніту і муліту.

Цікавими і корисними є також результати, отримані автором при розробці мас для отримання керамічного клінкеру кремового, жовтого, теракотового, та коричневого кольорів, як основи основної кольорової гами). Для визначення раціональних складів світловипальних мас автор застосовує симплекс-планування експерименту, за результатами якого встановлено рівняння регресії, які адекватно описують основні властивості клінкерних керамічних виробів (водопоглинання та міцності при стиску), а також характеристики їх колірності від складу мас. Досліджено закономірності кольороутворення у взаємозв'язку з фазовим складом виробів, отриманих в умовах окислювального та відновлювального випалу. На основі результатів досліджень розроблено принципи проектування мас бажаного кольору при збереженні встановлених співвідношень кольоротвірних фаз та відповідних фазоутворюючих оксидів. Показано можливість розширення базової кольорової гами за рахунок випалу виробів в умовах відновлювальної та окислювальної пічної атмосфери.

У *п'ятому розділі* наведено результати дослідно-промислових випробувань та впровадження в умовах ТзОВ «Керамейя» енергоощадної технології виробництва клінкерної керамічної цегли на основі мас, розроблених з використанням полімінеральних глин і техногенної сировини, а також використання результатів роботи у навчальному процесі.

У *додатках* наведено акти випробувань та впровадження, розрахунок економічного ефекту від використання розробок, довідка про впровадження матеріалів дисертації в практику навчального процесу, патенти на корисні моделі та список основних публікацій за темою дисертації.

В цілому робота написана грамотною технічною мовою у відповідності до прийнятої термінології, викладена в логічній формі та в достатній мірі проілюстрована. Але разом з загальною позитивною оцінкою до роботи є зауваження.

Зауваження щодо дисертаційної роботи

1. На с. 16 дисертації без посилання на джерело інформації наводиться об'єм імпорту керамічного клінкеру за 2017-2018 рр. (12 %), що не відповідає даним рис. 1.2, і є за моєю оцінкою, заниженим.

2. Також в аналітичному огляді (с. 29) декларативно без попереднього аналізу стверджується думка про доцільність використання ПАР у вигляді відходів нафтохімічної та харчової промисловості.

3. На рис. 3.6 (с. 69 дисертації) на рентгенограмах відсутні дифракційні максимуми фаз, про які йдеться в описі (палигорскіту, змішаношаруватого мінералу перехідного типу (від бейделіту, монтморилоніту до каолініту).

4. На с. 92 (останній абзац) відмічається, що при швидкому підвищенні температури випалу до 1050 °С спостерігається спучення зразків. Однак, який режим підйому температури є швидким не вказано, як і те, для яких зразків спостерігається спучення.

5. В табл. 3.11 (с. 93) надані значення вогнетривкості, методика визначення якої не представлена в розділі 2. При визначенні вогнетривкості стандартним методом (з використанням піроскопів) цей показник не міг бути визначений з точністю до 1 градусу Цельсія.

6. Відсутні результати приведення складів відходів до трьох основних оксидів, а також не наведені самі діаграми потрійних систем, що унеможлиблює перевірку графо-аналітичних розрахунків, результати яких надані в табл. 4.3 на с. 109.

7. Висновки розділу 4.2.2 відносно доцільності введення до складу мас відходів збагачення пегматитів не менш ніж 20 % занадто категоричні, оскільки наслідки збільшення їх кількості у складі мас понад 20 % не перевіряли.

8. На с. 123 вказано склад маси для виготовлення стінового клінкеру коричневого кольору: 75% червоновипальної лужківської глини і 15% відсівів Чердаклинських лужноземельних сієнітів, однак, сума компонентів маси складає тільки 90 %, а чим доповнений склад невідомо.

9. На с. 134 відзначається можливість реалізації в технології клінкерних матеріалів трьох можливих методів формування, тоді як на с. 135 і на рис. 4.18 зазначені лише два варіанти, а технологія шлікерного лиття відсутня. Крім того не зрозуміло, чому в технологічних схемах не передбачені зворотні зв'язки, адже технологія не безвідходна.

10. Також є ряд неточностей та дрібних помилок на зразок такого:

– в розділах 3 і 4, присвячених експериментальним дослідженням, іноді повторюється опис методик, які вже були розглянуті в розділі 2, в якому надано характеристику використаних в роботі методів досліджень;

– одна й та сама фраза на с.16 повторюється двічі в різних абзацах;

– в записі формули залізного окерманіту на с. 24 дисертації допущена помилка. Правильний варіант є наступним: $2 \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$;

– відсутнє посилання в тексті на джерело інформації [162];

– на с. 52 помилково надана формула для розрахунку сили тяжіння, оскільки методика передбачає не розрахунок, а визначення сили при зважуванні конуса;

– розмірності деяких структурно-механічних властивостей (дин, Пз) не належать до системи СІ;

– формувальна вологість глинистої сировини Верхньосируватського родовища вказана як 197%;

– хімічний склад сировинних матеріалів не завжди приведений до 100 % (склад базальту в табл. 3.7 на с. 83 становить 101,13 %).

Втім вказані зауваження не впливають суттєво на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Висновок

За результатами розгляду дисертаційної роботи Присяжної Лариси Василівни «Ресурсо- та енергоощадна технологія клінкерних керамічних матеріалів» подану на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів вважаю дисертацію завершеною науковою працею, яка в сукупності вирішує важливу науково-практичну задачу розробки рецептур і технологічних параметрів виготовлення клінкерних керамічних матеріалів при використанні низькосортних полімінеральних глин і багатотоннажних промислових відходів, яка є важливою для виробництва будівельних матеріалів.

За актуальністю, об'ємом та методичним рівнем досліджень, ступенем обґрунтованості наукових положень та висновків, науковою новизною та практичною цінністю, рівнем отриманих результатів та висновків, повнотою їх викладення в опублікованих працях, дисертаційна робота відповідає вимогам п.п. 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів» (постанова КМ України № 567 від 24.07.2013 р.) щодо кандидатських дисертацій.

Вважаю, що здобувач Присяжна Лариса Василівна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів.

Офіційний опонент:

професор кафедри технологій

і безпеки життєдіяльності

Харківського національного економічного

університету імені Семена Кузнеця

доктор технічних наук,

старший науковий співробітник

Сергій ЛОГВІНКОВ

