

В диссертационный совет
Д 24.2.295.01 ФГБОУ ВО
«Дагестанский государственный
технический университет»

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора технических наук, профессора кафедры строительного материаловедения и дорожных технологий ФГБОУ ВО «Липецкий государственный технический университет» Бондарева Бориса Александровича на диссертационную работу Саламановой Мадины Шахидовны на тему «Строительные композиты на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации», представленную на соискание учёной степени доктора технических наук по специальности 2.1.5 – «Строительные материалы и изделия».

На отзыв были представлены автореферат и диссертация, состоящие из введения, восьми глав, заключения, списка литературы и приложений. Диссертационная работа изложена на 506 страницах машинописного текста, включающего 97 таблиц, 217 рисунков, список литературы из 338 источников, 8 приложений.

Актуальность темы диссертационного исследования

В условиях дефицита разработанного природного ресурса, постоянного удорожания энергоносителей, усиления антропогенного воздействия на экологическую среду особое внимание уделяется разработке менее ресурсо- и энергоёмких технологий получения строительных композитов. Тем более, что мировой опыт промышленного внедрения и уникальность свойств строительных щелочных композитов доказывают перспективность и актуальность развития бесклинкерной технологии. Диссертация Саламановой Мадины Шахидовны посвящена разработке рецептур строительных композитов на основе бесклинкерных вяжущих из тонкодисперсных техногенных отходов и местных природных порошков алюмосиликатной природы, активированных щелочным раствором, позволяющей увеличить сырьевой ресурс строительства и получать новые эффективные и качественные продукты.

Целью данной диссертационной работы является развитие теоретических и практических основ получения бесклинкерных вяжущих веществ щелочной активации и строительных композитов с улучшенными эксплуатационными и физико-механическими свойствами на их основе с использованием техногенного и местного природного сырья.

Результаты оппонируемой работы использовались при реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на

2014-2020 годы»; Гранта Российского фонда фундаментальных исследований, в результате чего автором получен значительный технико-экономический эффект.

Научная новизна проведенных диссертационных исследований:

В развитие теоретических основ получения бесклинкерных вяжущих путем щелочной активации природного и вторичного сырья алюмосиликатного происхождения установлено, что в результате деструкции алюмокремнекислородного каркаса и связанности оксидами щелочных металлов происходит синтез гидроалюмосиликатной цеолитовой фазы $M^{n+}_{x/n}[(AlO_2)^-(SiO_2)]_zH_2O$ переменного состава, способствующей созданию бетонных и растворных композитов с улучшенными физико-механическими и технико-экономическими показателями.

Выполнен системный анализ факторов, влияющих на процессы формирования структуры, совместимость компонентов и свойства строительных композитов из многокомпонентных систем «реакционный порошок + минеральный порошок – щелочной раствор». Получены топологические модели многокомпонентных наполненных композитов, обеспечивающие высокую контактную межфазовую адгезию в системах «минеральный порошок – щелочной раствор» и «реакционный порошок – щелочной раствор».

Установлены закономерности изменения свойств цементного теста и камня от вида и дисперсности минеральной составляющей, химического, минералогического составов, условий и продолжительности твердения, щелочного активатора, концентрации активных поверхностных центров и адсорбционной способности, характеристик формы и рельефа поверхности минеральных порошков, позволившие получить БВЦА марок по прочности М300 и М400, строительные растворы марки М150, подвижностью П_к2 и бетоны классов В30–40, с морозостойкостью F400 и водонепроницаемостью W8; выявлена определяющая роль каждого из этих компонентов в формировании свойств цементного камня из бесклинкерного вяжущего щелочного затворения.

Выявлены особенности формирования структуры многокомпонентных твердеющих систем, полученных щелочной активацией минеральных порошков, включающих реакцию составляющую с высокой степенью аморфности, микронаполнитель и щелочной затворитель. Установлено, что в системах «реакционный порошок + минеральный порошок – щелочной раствор» происходит физико-химическое взаимодействие, проявляющееся в результате образования соединений каталитического воздействия катионов и связующей способности продуктов гидратации.

Разработаны эффективные составы вяжущих связок полидисперсной гранулометрии с использованием отходов клинкерного производства ($S_{уд} = 210 - 280 \text{ м}^2/\text{кг}$) или термообработанного мергеля ($S_{уд} = 526 \text{ м}^2/\text{кг}$) и минеральных

порошков ($S_{уд} = 350 - 480 \text{ м}^2/\text{кг}$), регулирования скорости гидратационной активности путем варьирования концентрации вяжущей связки, и создания плотной упаковки цементного камня с минимальной межзерновой пустотностью (водопоглощение 2,6 – 3,3%).

Установлена эффективность многокомпонентной вяжущей связки «реакционный порошок + минеральный порошок – щелочной раствор» с использованием смешанного щелочного раствора на основе Na_2SiO_3 и NaOH (80:20 %), гарантирующая более глубокое взаимодействие твердой и жидкой фазы, стабильность новообразований и улучшающая физико-механические характеристики строительных композитов.

Установлены зависимости изменения продуктов гидратации и структурообразования цементного камня и набора свойств от химико-минерального состава порошкообразной составляющей вяжущей связки; взаимосвязь степени деструкции реакционноспособных алюмосиликатных порошков, связанности щелочных металлов в составе образуемых труднорастворимых соединений, прочности, кинетики набора прочности, подтверждение этому результаты анализов электронной микроскопии, доказывающие присутствие в продуктах гидратации исследуемых наполненных систем типичных микрофаз переменного состава анальцима, филлипсита, жисмондита, гарронита, фошагита, парагонита, кальциевых силикатов, ларнита, кальцитов, кварца, альбита, мусковита, калиевого полевого шпата, слюды и др.

Установлены зависимости рецептурно-технологических факторов, кубиковой и призмочной прочности, средней плотности, модуля упругости, водонасыщения, адгезии, водонепроницаемости и морозостойкости строительных композитов на бесклнкерном вяжущем щелочной активации на основе техногенного и местного природного сырья алюмосиликатного происхождения от вида реакционного порошка, микронаполнителя, заполнителей и щелочного затворителя.

Ценность работы для науки и практики обусловлена следующим:

Расширена и дополнена теория гидратационного твердения В.Д. Глуховского о принципах структурообразования в щелочных системах как совокупности последовательно и параллельно протекающих физико-химических превращений за счет контактного взаимодействия тонкодисперсных отходов карбонатной технологии, природного сырья алюмосиликатного состава и щелочного активатора происходит образование диспергационно-коагуляционных гидрогелей с последующим развитием на их основе конденсационно-кристаллизационных структур гидратных новообразований.

Установлены закономерности влияния рецептурно-технологических факторов, природы и вида компонентов вяжущей связки на качественные показатели композитов, дополняющие методологические основы химии цементов и бетонов.

Получены рецептуры бесклинкерных вяжущих щелочной активации из связок «реакционный порошок + минеральный порошок 10% + щелочной затворитель», в зависимости от вида, концентрации и химико-минералогического состава компонентов цементной системы активность изменялась в широком диапазоне 37,1 – 46,3 МПа.

Разработаны составы строительных растворов на бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием кварцевых и барханных, песков М75 – М150; подвижностью P_k 1 – 2, сохраняемостью от 25 до 108 минут; плотностью 1970 – 2090 кг/м³; водопоглощением 2,5 – 7,9 %; максимальной адгезионной прочностью 0,73 МПа при отрыве от бетонного основания;

Разработаны рациональные составы бетона с кубиковой прочностью 47,5 МПа; маркой по морозостойкости F200 – F300; коэффициентом размягчения $K_{разм}$ 0,75 – 0,79 и водонепроницаемостью W4 – 6.

Получены специальные составы бетонов с прочностью выше 60 МПа, класса В40 независимо от условий твердения, модулем упругости более $30 \cdot 10^3$ МПа, с маркой по морозостойкости F400 и водонепроницаемостью W8.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в работе. Сформированные в работе научные положения, выводы и рекомендации соответствуют общепринятым теоретическим положениям строительного материаловедения и результатам исследований других авторов. Следует отметить системный подход к изучению темы, что находит отражение в структуре работы, методологии и последовательности выполнения исследований. Диссертационная работа представлена методически верно, а решение научной проблемы выполнено на высоком научном и профессиональном уровне. Результаты работы опубликованы в ряде рецензируемых научных изданий и хорошо согласуются с литературными данными независимых исследователей.

Достоверность результатов исследований подтверждается достаточным объемом теоретических и экспериментальных исследований, проведенных на сертифицированном и поверенном оборудовании; применением апробированных методик, отвечающих требованиям нормативно-технических документов; использованием современных программных комплексов при статистической обработке эмпирических результатов с погрешностью не более 5 %; мониторингом и сопоставлением данных полученных другими авторами.

Общая характеристика работы

Во введении диссертантом обоснована актуальность выбранной темы диссертационного исследования, определены цели и задачи, сформулирована научная новизна, теоретическая и практическая значимости, а также отражены сведения о структуре диссертации, внедрения результатов работы.

В первой главе проведен анализ большого объема исследований в области разработки и получения бесклинкерных щелочных цементов и композитов на их основе, на основании чего обозначена перспективность данного направления, активация алюмосиликатных порошков из техногенного и природного сырья растворами щелочных металлов, позволит получать качественные строительные композиты с улучшенными показателями. Изученные теоретические основы получения и применения в строительстве вяжущих щелочной активации подтверждают схожесть цементного камня по вещественному составу с природными цеолитами такими как филлипсит, анальцит, морденит, шабазит, гейландит, эпидесмин, натролит, гармотом и др.

Доказана особая роль щелочного активатора в формировании структуры и свойств бесклинкерных вяжущих, а разработка менее энерго- и ресурсозатратного щелочного активатора, позволит снизить себестоимость бесклинкерных композитов щелочного затворения, учитывая, что многие регионы страны обладают соответствующим природным потенциалом.

Во второй главе автором изучена научно-техническая база производства бесклинкерных цементов щелочного затворения, проведен системный анализ факторов влияния на структурообразование и набор свойств в композитах с использованием высокодисперсных порошков, активированных щелочным раствором, разработаны топологические модели структур многокомпонентных наполненных систем с минеральными и активными минеральными порошками, позволяют моделировать механизм структурообразования цементного камня, варьируя долей растворной составляющей, возможно управлять конкретным спектром свойств.

Получение качественной строительной продукции, без применения в составе материалов энерго- и ресурсоемкого портландцемента, и достигается щелочной активацией комплексных порошков алюмосиликатной природы из отходов промышленности и природного сырья, созданием условий для направленного управления процессами гидратации и геохимических преобразований, фазовым составом и поровой структурой цементного камня, обеспечивая тем самым заданные физико-механические и эксплуатационные свойства. Это и явилось научной гипотезой данной работы.

Несмотря на то, что проблема создания щелочных цементных композитов с улучшенными характеристиками, занимает исследователей и специалистов не

один десяток лет, Саламанова М.Ш. нашла свои научные и практические подходы, обеспечивающие получение и применение бесклинкерных вяжущих щелочной активации и строительных композитов, что позволит вовлечь в народно-хозяйственный оборот техногенные отходы и местные природные материалы алюмосиликатной природы, тем самым увеличить сырьевой ресурс строительства и снизить экологическую напряженность российских регионов, и с учетом современных достижений в области строительного материаловедения и ряда смежных наук, сформулировала свое научное направление и с применением экспериментальных исследований и современных методов доказала, что достойна искомой степени.

В третьей главе установлены возможности совместимости составляющих цементной системы природного и техногенного происхождения и щелочного затворителя. Предлагаемые автором научные и методологические подходы в многофункциональной синтезированной системе «состав – процесс – структура – свойство» позволят на выходе получить недостижимые ранее показатели качества строительных композитов. Автором получены возможные способы оценки эффективности минеральных порошков в получении многокомпонентных систем по следующим параметрам, таким как прочность бетонного композита и экономия цементной составляющей в системе.

Четвертая глава посвящена изучению и обоснованию закономерностей протекания процессов структурообразования и набора свойств бесклинкерного щелочного цементного камня. Доказаны и развиты научные закономерности процесса формирования структуры многокомпонентной системы «реакционный компонент – минеральный порошок – щелочной активатор». Электронно-зондовые исследования и рентгенофазовый качественный анализ БВЦА показали, что во всех исследуемых наполненных системах присутствуют цеолитовые фазы переменного состава анальцима, филлипсита, жисмондита, гарронита, фошагита, парагонита, кальциевых силикатов; обнаружены соединения кальцита, кварца, альбита, калиевого полевого шпата, слюды, мусковита, сульфоалюминатов кальция, гидроалюминатов кальция, кальциевых силикатов, ларнита и др.

В пятой главе исследовано влияние химического и минералогического составов минеральных составляющих на состав новообразований и структуру бесклинкерного камня. Проведенный спектр электронно-зондовых исследований и дифференциально-термический анализ доказывает, что структурообразующий состав продуктов гидратации и геопреобразований камня БВЦА определяется в основном химико-минералогическим составом твердой фазы связки. Аспирационная пыль и термоактивированный мергель отличаются генезисом, но химический и минеральный составы порошков существенно не

различаются, что подтверждается присутствием во всех композициях гидроалюмосиликатной цеолитовой фазы переменного состава, сульфалюминатов кальция, гидроалюминатов кальция, кальциевых силикатов, ларнита и др., что обеспечивает мало реакционную и плохо смачиваемую поверхность материала, подтверждая тем самым создание прочной и долговечной строительной продукции с использованием щелочной активации комплексных порошков алюмосиликатной природы из отходов промышленности и природного сырья.

В шестой главе выявлена оптимальная степень дисперсности и концентрации компонентов системы «минеральная составляющая – щелочной затворитель». Установлены зависимости потребности в щелочном растворе и сроков схватывания, свойств камня бесклинкерных вяжущих щелочного затворения от химико-минералогического состава, удельной поверхности минеральных порошков, активной концентрации, вида щелочного раствора, времени и условий твердения; определена ключевая роль каждого из перечисленных факторов в управлении свойствами щелочного теста и камня; определены химически активные и инертные минеральные добавки; установлено, что минеральные порошки различной природы с удельной поверхностью в пределах от 210 до 730 м²/кг позволят достичь коэффициент эффективности от их использования в пределах от 0,8 до 1,9. Автором проведен комплекс исследований для установления взаимосвязи параметров степени дисперсности, гранулометрии реакционных порошков природного и техногенного происхождения, концентрации компонентов системы «минеральная составляющая - щелочной затворитель» и свойств цементного теста и камня.

В седьмой главе приводятся результаты исследований по разработке эффективных составов бесклинкерных вяжущих щелочной активации и строительных композитов на их основе. Установлены эффективные составы бесклинкерных вяжущих щелочной активации, варьированием концентрации реакционной составляющей, введением микронаполнителя (вулканический туф, барханный песок, окремненный мергель) в количестве 10 – 40 % можно управлять свойствами системы. Разработаны составы строительных растворов на БВЦА с использованием кварцевых и барханных песков в качестве заполнителя, свойства определялись видами заполнителя и реакционного порошка; установлено влияние компонентов бетонной смеси и технологических факторов на прочностные показатели бетона; установлена зависимость относительных линейных деформаций от рецептурно-технологических факторов, рост деформаций постепенно увеличивается в течение 28 суток в изолированных от влагопотерь и неизолированных условиях выдерживания

соответственно; получены рецептуры кислотостойких вяжущих щелочной активации полиминерального состава с использованием комплексных порошков алюмосиликатной природы. Разработаны специальные составы бетонов на основе вяжущей связки «аспирационная (60%) – клинкерная пыль (40%) – МК – $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ », затворенной щелочным раствором жидкого натриевого стекла и введением пластифицирующей активной добавки микрокремнезема в дозировке 5 – 7 %, что привело к образованию труднорастворимых соединений типа низкоосновных силикатов кальция.

В восьмой главе доказаны возможности использования в качестве щелочного активатора наполненной вяжущей системы, менее энергозатратного водного раствора натриевого жидкого стекла, полученного из некондиционных местных стекольных песков и вулканической добавки по более упрощенной технологии. Электронно-зондовые исследования процессов структурообразования камня на синтезированном жидкостекольном связующем подтвердили присутствие гидроалюмосиликатов, гидросиликатов кальция, сульфоалюминатов кальция, гидроалюминатов кальция.

В девятой главе представлены результаты опытно-промышленных испытаний разработок и технико-экономическая эффективность применения бесклинкерных вяжущих щелочной активации. Апробация строительных композитов на бесклинкерных вяжущих щелочной активации осуществлялась на предприятиях ООО «Успех», ООО «ПГС-85», ООО «Строй Групп», ООО «Рамстрой», ООО «Водстрой», ГУП ГЗЖБК. Технико-экономическая эффективность предлагаемой технологии составила 34-44% в сравнении с композитами на ПЦ М500.

Результаты экспериментальных исследований включены в учебный процесс при подготовке студентов направлений: бакалавриата 08.03.01 – «Строительство», магистратура 08.04.01 – «Строительство», специалитета 08.05.01 – «Строительство уникальных зданий и сооружений», подготовки кадров высшей квалификации 08.06.01 – «Техника и технологии строительства», а также при выполнении студенческих научно-исследовательских работ.

Автором разработана нормативно-техническая документация: программа и методики исследовательских испытаний технологии получения экспериментальных образцов композитов (бетонов и растворов) на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья; лабораторный технологический регламент на производство бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного некондиционного природного и вторичного сырья; технические условия на производство строительных композитов с использованием бесклинкерных вяжущих щелочной активации на

основе местного некондиционного природного и вторичного сырья.

Заключение по диссертации сформулировано четко и не вызывает сомнений. Диссертационная работа содержит пункты научной новизны, которые отвечают решению научной проблемы, имеющей важное хозяйственное значение для развития производства эффективных строительных материалов и изделий.

При общей положительной оценке данной работы имеется ряд **замечаний**:

1. Из текста диссертации и автореферата трудно оценить объемы отходов цементной промышленности в регионе?

2. Обозначенные в работе удельная поверхность и химико-минералогический состав порошков аспирационной и клинкерной пыли имеют постоянные числовые значения?

3. В работе подробно исследовалась удельная свободная энергия поверхности образцов цементного камня, по полученным функциональным зависимостям Оунса-Вендта возможно оценить долговечность цементного камня?

4. В тексте автореферата рис. 17 стр. 22 представлены кривые зависимости удельной поверхности порошков от продолжительности измельчения, как можно объяснить перегибы на промежутках 20 и 30 минут измельчения?

5. В тексте диссертации имеются замечания редакционного характера.

Сделанные замечания и предложения не снижают общей положительной оценки рецензируемой диссертационной работы. Рассматриваемая работа выполнена с использованием современного сертифицированного оборудования. Основные научные результаты работы представлены в достаточном объеме (186 публикаций) и представительных изданиях, в том числе в 36 статьях в центральных рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, 23 статьях из научных баз Web of Science и Scopus. Получено 7 патентов РФ на изобретения. Это подтверждает личный вклад соискателя в разработку научной проблемы и его приоритет в получении вынесенных на защиту научных результатов.

Диссертация написана грамотно, аккуратно оформлена, снабжена достаточным количеством ссылок на литературу. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Общая оценка работы. Учитывая все сказанное, считаю, что диссертационная работа Саламановой Мадины Шахидовны. «Строительные композиты на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации» написана на актуальную тему, содержит элементы научной новизны и практической ценности, имеет интересные внедрения в образовательную и производственную

практику. Проблемы и задачи, которые сформулированы автором работы, исследованы и решены.

По научному содержанию и по форме изложения материала диссертация «Строительные композиты на основе бесклинкерных вяжущих щелочной активации» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, апробированную на практике и полностью соответствующую требованиям п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., № 842 в настоящей редакции, предъявляемым к диссертационным работам, представленным на соискание ученой степени доктора технических наук, а ее автор – Саламанова Мадина Шахидовна заслуживает присуждения ей ученой степени доктора технических наук по специальности 2.1.5 - Строительные материалы и изделия.

Официальный оппонент –
профессор кафедры строительного
материаловедения и дорожных технологий
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Липецкий государственный
технический университет»
доктор технических наук, профессор

« 05 » сентября 2022 г.



Бондарев Борис Александрович

Научная специальность:

05.21.01 – Технология и машины лесного хозяйства и лесозаготовок;

05.21.05 – Технология и оборудование деревообрабатывающих производств,
древесиноведение.

Адрес: 398055, г. Липецк, ул. Московская, д.30

Контактный телефон: +79205090002. E-mail: lnsf-48@mail.ru



Подпись удостоверяю

Начальник отдела кадров

