

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе

ФГБОУ ВО «Липецкий государственный
технический университет»

к.т.н. Картель А.Ю.

«28» апреля 2025 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Липецкий государственный технический университет» на диссертационную работу Кожуховой Натальи Ивановны на тему: **«Научно-технологические основы синтеза геополимерных вяжущих и материалов на их основе»**, представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.1.5 – Строительные материалы и изделия

Актуальность и значимость темы диссертации. Строительная отрасль эксплуатирует значительное количество природных не возобновляемых ресурсов, в результате чего оказывает влияние на ухудшение состояния окружающей среды. Одной из ведущих отраслей при производстве строительных материалов является цементная промышленность, которая сопровождается энергоемкостью, материалоемкостью, выбросами CO_2 . Поэтому современная тенденция науки направлена на перестройку техносферы, в том числе, с переходом на бесцементные вяжущие, которыми являются геополимерные вяжущие системы. Разработка этого материала сопровождается вовлечением в технологический процесс широкого спектра промышленных отходов (металлургических производств, электрометаллургических предприятий и ГРЭС, отходов добычи и переработки магматических горных пород), использования местных сырьевых ресурсов. Среди основных причин, по которым геополимеры до сих пор не получили широкого применения как в России, так и за рубежом, является недостаточная изученность механизмов геополимеризации, отсутствие нормативной документации, регламентирующей контроль их качества и производства. Основная решаемая проблема направлена на выявление новых критериев оценки качества техногенного сырья, отличающегося непостоянством химического состава, и разработку методов и подходов максимального эффективного его применения, что представляется

актуальным и поможет решать задачи по осуществлению экономически целесообразных способов повышения эффективности технологий производства экологичных и энергоэффективных строительных материалов. Поэтому диссертационная работа Кожуховой Н.И., в которой автором предлагаются эффективные критерии оценки качества сырья разного генезиса, позволяющие направленно регулировать процессы фазо- и структурообразования в вяжущих системах щелочной активации, значительно расширяя возможности рецептурных и технологических аспектов, является весьма актуальной.

Значимость полученных автором диссертации результатов для развития соответствующей отрасли науки. В работе показано, что влияние генетических особенностей алюмосиликатного сырья на структурообразующие геополимеризационные процессы позволяет формировать качественный строительный композит с улучшенными эксплуатационными свойствами, что делает данную работу **практически значимой** для строительной отрасли. Автором дополнены теоретические представления об особенностях минерально-фазовых, морфологических и физико-механических трансформаций в консолидированных геополимерных композитах при их эксплуатации в условиях высоких температур на примере геополимеров на основе низкокальциевых зол-уноса, что обуславливает **теоретическую ценность** данного исследования. Инновационный потенциал работы обеспечивает комплексный подход, основанный на междисциплинарности с привлечением наук, таких как кристаллохимия, физическая химия, химия и строительное материаловедение.

Рекомендации по использованию результатов и выводов, приведенных в диссертации. Полученные Кожуховой Н.И. данные могут быть использованы для расширения сырьевой базы при утилизации многотоннажных промышленных отходов в производстве геополимеров, а также решения вопросов импортозамещения с переходом на вяжущие полимеризационно-поликонденсационного типа твердения. Возможность практической реализации теоретических и экспериментальных исследований, предлагаемых в работе, подтверждается разработкой нормативно-технической документации и опытно-промышленной апробацией. Теоретические положения, результаты научно-исследовательской работы и промышленного внедрения могут быть использованы в учебном процессе при подготовке бакалавров, магистров и аспирантов.

Цель работы и степень обоснованности научных положений. Целью диссертационной работы Кожуховой Н.И. являлась разработка научно-технологических основ производства геополимерных вяжущих атермального синтеза на основе природного и техногенного алюмосиликатного сырья для

получения строительных материалов плотной и ячеистой структуры. Для достижения поставленной цели автором были решены различные научные и технологические задачи, в том числе:

- выявление взаимосвязей между генетически и технологически обусловленными типоморфными особенностями алюмосиликатного сырья и сформированной таким образом их структурной и фазово-размерной гетерогенностью (ФРГ) как фактора его реакционной способности в системах, твердеющих по геополимеризационному механизму;
- установление закономерностей фазо- и структурообразования в геополимерных системах на всех технологических этапах производства и при эксплуатации получаемых материалов на их основе;
- разработка технологических принципов получения материалов плотной и ячеистой структуры на основе геополимерных вяжущих, полученных из природных и техногенных алюмосиликатов.

Научные положения, отраженные в рукописи, а также сформулированные выводы и рекомендации находятся в соответствии с современными научными представлениями о процессах структуро- и фазообразования в бесклнкерных системах щелочной активации, принятых среди ученых в области строительного материаловедения.

Научную новизну докторской диссертационной работы Н.И. Кожуховой составляют разработанные научно-технические принципы, заключающиеся в щелочной активации природного и техногенного низкокальциевого алюмосиликатного сырья с учетом совокупности его генетически обусловленных фазово-размерных характеристик: соотношения основных оксидов $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (от 1 до 4,5); наличия катионов щелочных (Na^+ , K^+) и концентрации щелочноземельных (Ca^{2+} , Mg^{2+}) металлов (не более 10%); структуры (скрытокристаллическая, аморфная): степени кристалличности / концентрации рентгеноаморфной фазы (не менее 95%) / стеклофазы (не менее 50%).

Предложены методологические принципы оценки реакционной способности алюмосиликатов в условиях геополимерного синтеза, заключающиеся в использовании комплексных коэффициентов, рассчитываемых с учетом количественных параметров химического, фазово-минерального составов, структуры и гранулометрии сырья. Установлена прямая зависимость между реакционной способностью алюмосиликатного компонента, проявляющейся в растворимости в высокощелочной среде с образованием щелоцеалюмосиликатного геля, и степенью эффективности протекания геополимерного синтеза в системе « $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MeO}$ ».

Произведен выбор минеральных добавок (портландцемент / каолин / метакаолин) при модификации геополимерного вяжущего. Автором обоснован механизм полимеризационно-поликонденсационных процессов твердения гетерогенных сырьевых смесей с учетом структуроформирующей роли алюмосиликатного компонента, что вносит вклад в расширение понятийного аппарата в области развития бесклнкерных щелочеактивированных систем, дополняет систему структурной методологии строительного материаловедения. Использование предложенных подходов реализовано при получении плотных (мелкозернистый бетон) и ячеистых (пенобетон) бетонов с комплексом улучшенных технико-эксплуатационных характеристик.

Анализ содержания диссертации. Основная идея диссертационной работы посвящена разработке и развитию принципов получения геополимерных вяжущих систем и строительных материалов на их основе, с возможностью направленной реализации фазо- и структурообразования в системе «алюмосиликатный компонент – щелочной активатор» на всех стадиях технологического процесса, что позволит получать качественные строительные композиты с возможностью прогнозирования и формирования более стабильных во времени эксплуатационных характеристик. Актуальность поставленной научной проблемы, ее научная и практическая значимость, четко сформулированная цель и задачи, решаемые в рамках диссертационной работы отражены во Введении рукописи.

В главе 1 представлен подробный обзор, посвященный геополимерам, особенностям синтеза и получения материалов на их основе, а также преимуществам и недостаткам геополимерных материалов с точки зрения физико-механических характеристик и их поведения в процессе эксплуатации по сравнению с существующими аналогами, как правило, на основе портландцемента.

В главе 2 предложен оригинальный методологический подход к оценке алюмосиликатного сырья по критериям фазово-размерной гетерогенности (ФРГ), которые определяются генетически обусловленными характеристиками сырьевых компонентов. Также, в данной главе диссертации продолжена ключевая идея работы, затронутая в Главе 1 с точки зрения ее практической значимости, а именно вопросам экологической и экономической эффективности производства геополимерных вяжущих/материалов по сравнению с портландцементными аналогами. Соискателем Кожуховой Н.И. осуществлен сравнительный анализ технологических параметров получения геополимерного вяжущего и портландцемента, который позволил выявить, что с точки зрения экономичности геополимер и портландцемент являются равноценными (если не учитывать тот факт, что для производства

геополимеров может использоваться гораздо более широкий спектр более доступного и дешевого сырья, по сравнению с портландцементом). Кроме того, соискатель наглядно продемонстрировала экологические преимущества геополимерных материалов по сравнению с цементными.

В главе 3 изучены ключевые свойства используемых в работе сырьевых компонентов кислого алюмосиликатного состава. Однако, в силу того, что одним из направлений научного исследования является переход на экологичные строительные материалы, получаемые по безотходным технологиям, немаловажным является, в первую очередь экологичность и безопасность для применения сырья. В виду этого, наиболее ценными, на наш взгляд, являются исследования, сфокусированные на оценке радиационных и токсикологических свойств промышленных отходов, применяемых в качестве Al/Si сырья с преимущественно аморфной структурой – зол-уноса тепловых электростанций.

Результаты радиационных показателей (по содержанию естественных радионуклидов (ЕРН)) позволили соискателю установить, что в соответствии с Нормами радиационной безопасности (НРБ-99/2009), значения ЕРН для исследуемых зол-уноса не превышает допустимый порог (370 Бк/кг), что позволяет их использовать для всех сфер строительства.

При установлении взаимосвязи между степенью радиоактивности зол-уноса по параметру ЕРН (глава 3.1, таблица 3.4) и их фитотоксичностью (глава 3.3, рисунок 3.25) и фугицидностью (глава 3.3, рисунок 3.28), устойчивая взаимосвязь не выявлена.

В главе 4 подробно изучены реологические характеристики геополимерных вяжущих на основе зол-уноса с разными гранулометрическими особенностями. Соискателем Кожуховой Н.И. установлена закономерность, которая прослеживается для вяжущих систем с использованием всех пяти зол и заключается в следующем: увеличение полимодальности золы способствует формированию бóльшей плотности вяжущего, что обеспечивает более высокие показатели вязкости.

Изучен анализ влияния реактивности зол и концентрации щелочи на реологию геополимеров. Выявлено, что значения эффективной вязкости для суспензий на основе зол с повышением их реакционной способности и увеличением концентрации щелочи возрастают в прямо пропорциональной зависимости. Соискатель логично и обоснованно связывает это с тем, что благодаря наиболее высокой реакционной способности зол, повышение концентрации щелочи в геополимерной системе активизирует в ней структурообразующие процессы. Это приводит к образованию бóльшего числа

межчастичных контактов в виде слабых Ван-дер-Ваальсовых сил, и препятствует, таким образом, свободному течению системы.

Кроме того, автором диссертации установлена обратно пропорциональная зависимость между степенью реакционной способности золы-уноса и степенью фитотоксичности и фунгицидности геополимерного композита на ее основе.

Это наблюдение подтверждает факт эффективного связывания агрессивных компонентов зол-уноса и щелочных катионов в геополимерной матрице.

В главе 5 Кожуховой Н.И, выявлено, что использование портландцемента и метакеолина в качестве модификаторов перлитового геополимерного вяжущего приводит к заметному сокращению сроков схватывания (начала и конца) по сравнению с немодифицированными перлитовыми аналогами. Данный подход позволяет в некоторой степени решать одну из основных проблем применения геополимерных вяжущих – продолжительные сроки схватывания и формирования прочностного геополимерного каркаса.

Кроме того, выявлен разный характер влияния типа (NaOH и KOH) и концентрации щелочей на начальную эффективную вязкость геополимерных систем. В случае с NaOH: увеличение концентрации активатора приводит к росту начальной эффективной вязкости, за счет интенсификации процессов структурообразования. В случае с KOH наблюдается обратная тенденция: повышение концентрации способствует снижению начальной эффективной вязкости, что свидетельствует о пластифицирующем эффекте этого вида щелочи.

В главе 6 установлена прямо пропорциональная взаимосвязь между реакционной способностью используемых алюмосиликатных компонентов под действием высокощелочной среды (в процессе геополимеризации) и значениями химической стойкости (в условиях сульфатной коррозии) геополимерных мелкозернистых бетонов с их использованием. С точки зрения внешних повреждений при агрессивном воздействии кислоты образцы МЗБ, в отличие от цементобетона, сохраняют целостность своих геометрических параметров. Однако, для бетонных композитов с использованием менее активных алюмосиликатов на поверхности отчетливо выражено присутствие продуктов высолообразования, что может быть следствием присутствия химически несвязанной щелочи в системе и ее последующим взаимодействием с «кислым агрессором», что инициировано воздействием внешней агрессивной среды.

В главе 7 изучено влияние концентрации пенообразователя и типа алюмосиликатного сырьевого компонента на базовые эксплуатационные (механические и теплофизические) характеристики геополимерного пенобетона: предел прочности при сжатии, среднюю плотность, теплопроводность.

Анализ реологического поведения пенобетонных геополимерных смесей разного состава позволил выявить эффект загущения пеномассы, проявляющийся в повышении начального показателя эффективной вязкости и вызванный одновременно тремя факторами: увеличением концентрации пенообразующего агента; использованием щелочного раствора в качестве рабочей среды для приготовления пены; введением минерального модифицирующего агента в состав геополимерной смеси.

В главе 8. соискателем Кожуховой Н.И. предложена концепция контроля свойств геополимерных материалов, которая учитывает особенности получения геополимеров и, таким образом, обеспечивает производство качественных продуктов на их основе. Разработанная концепция контроля предусматривает классификацию методов испытаний по степени их применимости для геополимерных вяжущих. Соискателем выявлено ценное наблюдение, которое состоит в том, что существующие методы контроля определения характеристик прочности и плотности не пригодны для ГПВ и бетонных материалов на их основе и требуют разработки новых подходов. В этой главе соискателем внесены некоторые предложения, направленные на разработку корректных для геополимеров методов контроля их свойств.

Степень достоверности научных положений и результатов обеспечена глубокими теоретическими исследованиями, применением современных методов исследований, в том числе полнопрофильного метода Ритвельда, ДТА, ИК-спектроскопии и др., обработкой большого объема экспериментальных данных, полученных с помощью современного измерительного оборудования. Достоверность теоретических положений подтверждена сравнением с результатами экспериментальных исследований, опытно-производственных испытаний и сравнением с литературными данными отечественных и зарубежных источников. Результаты диссертационной работы прошли многократную апробацию в научных изданиях и материалах международных научных конференций.

Диссертация и автореферат написаны хорошим научным языком, сформулированные выводы обоснованы и отражают основные результаты работы.

По тексту диссертации и автореферата имеются замечания:

1. В главе 4.4 соискателем изучен характер изменения прочностных показателей геополимерных вяжущих разного компонентного состава под действием повышенных температур – до 800 °С (рисунок 4.33). Как объяснить снижение градиента потери прочности и повышения водостойкости для модифицированных каолином и метакаолином геополимеров по сравнению с немодифицированным составом в условиях высокотемпературного действия?

2. В главе 7 Диссертации соискатель рассматривает и доказывает экспериментальным путем возможность получения пенобетонов неавтоклавного твердения на основе геополимерных вяжущих, как перспективной бесклнкерной альтернативы. Каковы преимущества геополимерных пенобетонов по сравнению с традиционными легковесными материалами органической и неорганической природы?

3. Из текста диссертации и автореферата неясно определялся ли оптимальный диапазон концентрации щелочного раствора, который следует использовать для данных процессов синтеза. Является ли концентрация щелочного раствора значимым параметром с позиции эффективности протекания геополимерного синтеза?

4. При получении ячеистых бетонов необходимо было бы указать сроки схватывания смеси и раннее развитие прочности композита, что имеет значение при формировании структуры пор.

5. В тексте диссертации выявлены многочисленные опечатки, на которые соискателю следовало бы обратить внимание при подготовке рукописи.

Сделанные замечания не снижают общего положительного впечатления от работы, выполненной на высоком научном уровне.

Личный вклад соискателя в разработку затронутой научной проблемы подтверждается наличием более 80 публикаций в представительных изданиях, в том числе, в 3-х монографиях, 2-х патентах на изобретение; 21 – в российских журналах, рекомендованных ВАК РФ; 12 – в зарубежных изданиях, индексируемых в базах Scopus и Web of Science, из них 3 публикации – в журналах Q1 (Scopus, Web of Science), 2 – Q2.

На основании изложенного можно заключить, что Н.И. Кожуховой представлена к защите самостоятельно выполненная законченная научная квалификационная работа на соискание ученой степени доктора технических наук, в которой успешно решена актуальная проблема разработки ресурсо- и энергосберегающих технологий, что соответствует «Стратегии инновационного развития строительной отрасли Российской Федерации на период до 2030 года». В диссертационной работе **«Научно-технологические основы синтеза геополимерных вяжущих и материалов на их основе»** изложены новые обоснованные научно-технические и технологические решения, имеющие важное промышленное и хозяйственное значение для развития производства геополимеров и строительной индустрии РФ в целом.

Диссертация по своей актуальности, новизне научных положений и научно и практической значимости отвечает всем требованиям п.п. 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней» от 24 сентября 2013 г. № 842, утвержденном Постановлением правительства РФ, предъявляемым к

докторским диссертациям, а ее автор, Кожухова Наталья Ивановна, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.1.5 – Строительные материалы и изделия.

Отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на заседании кафедры строительного материаловедения и дорожных технологий ФГБОУ ВО «Липецкий государственный технический университет» 28 апреля 2025 г. протокол № 6 от 28 апреля 2025 г.

Доктор технических наук
(специальности 05.21.01 – Технология
и машины лесозаготовок и лесного
хозяйства; 05.21.05 –
Древесиноведение, технология и
оборудование деревопереработки)
Профессор, профессор кафедры
строительного материаловедения и
дорожных технологий
ФГБОУ ВО «ЛГТУ»



Бондарев
Борис Александрович

Сведения о ведущей организации:

Полное название: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Липецкий государственный технический университет»

Сокращенное название: ФГБОУ ВО «ЛГТУ»

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

Телефон: +7 (4742) 328-000

E-mail: mailbox@stu.lipetsk.ru

Сайт: <https://stu.lipetsk.ru/>



Меркулова Ю.В.
28.04.2025