

О Т З Ы В

**официального оппонента, доктора химических наук, доцента
Калинкина Александра Михайловича, 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**

В настоящее время портландцемент остается практически безальтернативным минеральным вяжущим веществом для производства бетонов различного функционального назначения. Это обусловлено, в первую очередь, хорошо отработанной и проверенной технологией изготовления как самого вяжущего, так и материалов на его основе, а также доступностью и сравнительно низкой стоимостью сырьевых компонентов, используемых для его получения. Вместе с тем, данная технология характеризуется высокой энергоемкостью, включая стадию высокотемпературного обжига, и значительным расходом невозобновляемых природных ресурсов, преимущественно известняковых и глинистых компонентов, востребованных в других отраслях народного хозяйства.

В контексте промышленной политики Российской Федерации внедрение и развитие практики ресурсосбережения в цементной отрасли остается явно недостаточным. В этой связи особую актуальность приобретает использование крупнотоннажных промышленных отходов и альтернативных видов природного сырья в качестве основного компонента строительных материалов, в том числе вяжущих веществ. Наиболее подходящими кандидатами на эту роль выступают бесклинкерные щелочеактивированные вяжущие атермального синтеза. Тем не менее, их широкому внедрению в строительную практику препятствует ряд проблем, включая отсутствие универсальных принципов выбора сырья различного происхождения, определение оптимальных технологических параметров активации и условий твердения вяжущей системы для получения качественных строительных материалов с высокой степенью прогнозируемости свойств.

Таким образом, разработка и развитие теоретических и методологических основ получения геополимеров как разновидности щелочеактивированных вяжущих, а также строительных материалов на их основе, обеспечивающих управляемый процесс фазо- и структурообразования в щелочеаломосиликатной системе на каждом этапе технологического цикла, представляется крайне **актуальной задачей**. Этому вопросу посвящена диссертационная работа Н.И. Кожуховой.

Общие сведения о диссертационной работе

Диссертационная работа Кожуховой Н.И. изложена на 640 страницах машинописного текста. Структура рукописи включает следующие разделы: введение, восемь глав, заключение, список использованных литературных источников, насчитывающий 474 наименования, а также 8 приложений. Графический материал представлен 79 таблицами и 228 рисунками.

Во **введении** обоснованы актуальность и степень разработанности исследуемой научной проблемы, сформулированы цель и задачи исследования, определены положения научной новизны, теоретическая и практическая значимость работы. Также приведены основные положения, выносимые на защиту, и сведения об апробации и внедрении полученных результатов.

Основной целью диссертационной работы является разработка научно-технологических основ производства геополимерных вяжущих атермального синтеза на основе природного и техногенного алюмосиликатного сырья для создания строительных материалов плотной и ячеистой структуры.

Первая глава посвящена предпосылкам разработки, развития и практического внедрения геополимеров как представителей альтернативного класса бесцементных минеральных вяжущих систем, получаемых по безобжиговой технологии. Это соответствует глобальной тенденции к безотходному и энергоэффективному производству в строительной отрасли и объясняет растущий интерес ученых-материаловедов к данному направлению.

Соискатель справедливо отмечает, что основным препятствием для широкого внедрения геополимерных систем является отсутствие обобщенных принципов:

- формирования понятийного аппарата, учитывающего многообразие материалов класса бесклинкерных щелочеактивированных систем;
- подбора и оценки эффективности сырья для геополимерного синтеза;
- выбора технологических параметров и условий твердения вяжущей системы;
- управления процессами структурообразования с целью достижения требуемых эксплуатационных характеристик строительных материалов.

Особо следует отметить сложившееся положение, когда при объективно существующей мощной минерально-сырьевой базе, позволяющей организовать масштабное производство геополимерных материалов (в том числе с использованием многотоннажных промышленных отходов), практическая реализация таких технологий в строительной отрасли России остается на крайне низком уровне. Этот факт, установленный в результате системного анализа научно-технической литературы, подтверждает наличие существенных барьеров, препятствующих широкому промышленному внедрению перспективных геополимерных технологий в отечественном строительном комплексе.

Вторая глава раскрывает концептуальные принципы геополимерного синтеза как поэтапного процесса структурного и фазообразования в системе « $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MeO}$ » в зависимости от генетических особенностей алюмосиликатного сырья.

На основе расширенных представлений о структурных особенностях минеральных систем уточнено и предложено актуализированное определение параметра «фазово-размерная гетерогенность» (ФРГ):

Фазовая гетерогенность – присутствие в полиминеральном/полифазном сырье компонентов, относящихся к разным минеральным видам/фазам (кристаллическим и аморфным), а также наличие полиморфных модификаций в мономинеральном сырье.

Размерная гетерогенность – различная степень кристалличности, вплоть до аморфного состояния, количественно выражаемая через размер кристаллитов (для

кристаллических фаз) или степень связности элементарных структурных единиц (для аморфных).

Предложенный подход к ФРГ позволил разработать методики оценки пригодности алюмосиликатного сырья для геополимеризации, основанные на взаимосвязи его фазово-размерных характеристик и реакционной способности.

Третья глава посвящена комплексному изучению химических, физико-механических, гранулометрических, радиационно-токсикологических свойств, а также фазового состава и структурно-морфологических особенностей исследуемых природных и техногенных алюмосиликатов. Полученные данные позволили установить их соответствие предложенным в диссертации критериям эффективности для геополимерного синтеза.

Рассмотрены вопросы выбора помольного оборудования для перлита, требующего тонкого измельчения. Установлено, что использование мельниц с металлической футеровкой (планетарной и вибрационной) приводит к металлическому намолу, что может негативно влиять на качество сырья.

Четвертая глава содержит исследования по разработке геополимерных вяжущих на основе золы-уноса ТЭС с высоким содержанием стеклофазы. Рассмотрены:

- подбор щелочного активатора;
- оптимизация компонентного состава;
- дозировка активатора и модифицирующих добавок;
- температурно-влажностные режимы твердения.

Предложен механизм структурообразования геополимерной матрицы на основе низкокальциевых зол, включающий:

- 1) формирование гелеобразных конгломератов;
- 2) их уплотнение и монолитизацию;
- 3) кристаллизацию с образованием каркасных алюмосиликатных фаз (содалит, канкринит, анортит).

Установлено, что повышенные температуры интенсифицируют фазообразование, приводящее к уплотнению и упрочнению геополимерной структуры.

Пятая глава посвящена разработке рациональных составов геополимерных вяжущих на основе алюмосиликатов с низкой степенью кристалличности (перлит). Определены оптимальные:

- виды щелочных активаторов;
- температурные режимы обработки.

Установлено негативное влияние металлического намолла (в результате самоистирания мелющих тел и барабанов мельниц) на прочность геополимерного каркаса из-за образования крупнокристаллической железистой фазы (берналит), нарушающей плотность структуры.

В **шестой главе** исследован процесс структурообразования в композиции «геополимерное вяжущее — заполнитель», который включает растворение алюмосиликата в щелочной среде с дальнейшим образованием аморфного щелочеалюмосиликатного геля.

Гель выполняет две основные функции: во-первых, он играет роль структурообразователя, формируя основу прочного геополимерного каркаса, и, во-

вторых, обеспечивает консолидацию, создавая за счет химического взаимодействия адгезионный эффект между частицами алюмосиликата, не вступившими в реакцию со щелочью, и зернами заполнителя в бетонном композите. Этот эффект особенно выражен при использовании сырья одинаковой природы, например, в случае перлитовой матрицы и перлитового заполнителя, благодаря структурному сходству.

Разработаны составы мелкозернистого геополимерного бетона с прочностью М50–М600 и морозостойкостью F25–F100.

В главе 7 исследуются особенности формирования пеномассы и ячеистой структуры пенобетона на основе геополимерных вяжущих. Показано, что высокий pH среды отрицательно влияет на пенообразующую способность синтетических пенообразователей, но оказывает положительный эффект на пенообразователи белковой природы, что делает их предпочтительными для геополимерных систем.

На основе анализа процессов, происходящих при твердении, Кожуховой Н.И. разработано технологическое решение для производства пенобетона. Оно исключает негативное воздействие щелочи на пенообразование, обеспечивает равномерное распределение минеральных компонентов в смеси и формирование однородной ячеистой структуры в геополимерном пенобетоне.

В главе 8 описаны модернизированные производственные линии для изготовления плотных (стеновых камней) и ячеистых (пенобетонных блоков) строительных материалов на базе разработанных геополимерных вяжущих. Приведено обоснование экономической и технологической целесообразности предложенных решений, демонстрирующих:

- 1) повышение эффективности использования ресурсов и энергии;
- 2) снижение негативного воздействия на окружающую среду при производстве строительных материалов.

Научная новизна диссертационной работы

По мнению рецензента, в качестве пунктов научной новизны следует отметить следующие положения, предложенные соискателем:

1. Разработка научно-технологических принципов синтеза геополимерных вяжущих системы « $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MeO}$ » путем щелочной активации природного и техногенного низкокальциевого алюмосиликатного сырья с учетом комплекса его генетически обусловленных фазово-размерных характеристик.
2. Создание методологических основ оценки реакционной способности алюмосиликатов в условиях геополимерного синтеза, базирующихся на количественных параметрах химического и фазово-минерального составов, структурных особенностей и гранулометрии сырья.
3. Выявление характера влияния модифицирующих добавок на процесс структурообразования геополимерной пенобетонной смеси. Установление закономерностей влияния количества и соотношения компонентов в геополимерном вяжущем, технологических параметров приготовления и твердения бетонной смеси на физико-механические свойства бетонов с плотной и ячеистой структурой, что позволяет проводить их многокритериальную оптимизацию.

Достоверность результатов исследований, представленных в диссертационной работе

Достоверность результатов исследований обеспечивается использованием комплекса современных методов анализа с применением сертифицированного и поверенного оборудования. Результаты подкреплены теоретическим обоснованием и экспериментальными изысканиями, в том числе, с применением оптимизированных планов, предусматривающих статистическую обработку данных. Предложенные теоретические обоснования и полученные экспериментальные данные соответствуют общепризнанным фактам и работам других авторов.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, отраженных в работе

Сформулированные автором диссертации научные положения, выводы и рекомендации демонстрируют системный подход к исследованию, что проявляется в логичном построении работы, последовательной методологии, продуманной системе экспериментов и четком изложении результатов.

Результаты диссертационной работы опубликованы в высокорейтинговых научных изданиях: в том числе: 21 – в российских журналах, входящих в перечни рецензируемых научных изданий и международных реферативных баз, рекомендованных ВАК РФ; 12 – в зарубежных изданиях, индексируемых в базах Scopus и Web of Science, приравненных к K1–K2. Из них 3 публикации – в журналах Q1 (Scopus, Web of Science), 2 – Q2; 15 – в журналах из «Белого списка». Всего публикаций в журналах K1 – 17 и K2 – 16. Получено 2 патента на изобретения. Издано 3 монографии.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы

Теоретическая значимость работы состоит в установлении закономерностей влияния генетически обусловленных фазово-структурных и химических особенностей алюмосиликатного сырья, параметров реакционной среды, компонентного состава щелочеалюмосиликатного геля и технологических условий твердения на структурообразующие геополимеризационные процессы и эксплуатационные свойства конечных композитов. Полученные результаты вносят вклад в теорию направленного формирования структуры в вяжущих системах щелочной активации, расширяя научные представления о возможностях управления свойствами композитов.

Практическая ценность работы выражается в следующих аспектах:

1. Разработаны методики расчета для прогнозирования реакционной способности кислых алюмосиликатных материалов с различной структурой в условиях высокощелочной среды.
2. Проведен анализ существующих методов контроля качества сырья, характеристик вяжущих веществ и бетонов в русле разрабатываемых геополимерных технологий для применения на всех стадиях производственного процесса с использованием необходимых корректировок.

Замечания по диссертационной работе

В ходе рассмотрения материалов диссертации возникли следующие замечания и уточняющие вопросы:

1. Согласно предложенным критериям эффективности, приведенным в разделе 2.3, успешность протекания геополимерного синтеза в значительной степени зависит от такого параметра как отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в алюмосиликатном сырье. Вместе с тем, в золах-уноса в заметных количествах присутствуют наряду со стеклофазой (наиболее реакционно активным компонентом) весьма устойчивые кристаллические Si и Al содержащие фазы (кварц, муллит), которые в геополимерном синтезе почти не участвуют. В этой связи более корректно рассматривать отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ не в целом в сырье, а в стеклофазе (Tennakoon C. et al. J. Sustain. Cement-Based Materials, 2015. V. 4. N. 2. P. 129-139). Проводилось ли сравнение, насколько отличаются указанные отношения, определенные по двум вариантам, для изученных зол-уноса?
2. В разделе 3.1 диссертации (табл. 3.1, стр. 155) данные химического состава для исследуемых зол-уноса не совпадают с химическими составами для аналогичных компонентов, представленных в главе 3.4 (табл. 3.16, стр. 205). С чем это связано?
3. При проведении экспериментов по механоактивации перлита в различных мельницах (раздел 3.1) ее результат оценивался с точки зрения удельной поверхности и гранулометрии полученных порошков. Следует учитывать, что эффективность механоактивации в высокоэнергетических мельницах (вибрационных, планетарных) связана не только с увеличением удельной поверхности, но и во многом с возникновением структурных дефектов в поверхностных слоях частиц. Второй фактор может значительно увеличить реакционную способность материала, включая его взаимодействие со щелочными агентами. Выполнялось ли сопоставление реакционной способности механоактивированных образцов из разных мельниц с нормированием на удельную поверхность, например, путем оценки степени растворения алюмосиликатной составляющей сырья в растворе щелочи?
4. В диссертации показано (глава 5), что металлический намол (результат самоистирания мелющих элементов и мельничных барабанов) при механоактивации перлита ухудшает прочностные характеристики геополимерного каркаса из-за образования берналита – крупнокристаллической железистой фазы, которая снижает плотность структуры. Вместе с тем, следует иметь в виду, что в случае стальной помольной среды величина намола в энергонапряженных мельницах может быть заметно уменьшена за счет предварительной футеровки рабочей поверхности мельницы обрабатываемым материалом (Зырянов В.В. и др. А.с. 1375328 СССР. Бюл. изобр. 1988. № 7. С. 39).
5. Согласно данным, приведенным в разделе 3.5, наилучшая степень корреляции ($R^2=0,85$) между прочностью на сжатие и предложенным в диссертации параметром K (объединяющим форму, размер, гранулометрию, химический и минеральный состав частиц, а также особенности стеклофазы) достигается при использовании полиномиальной модели. При этом на аппроксимирующей кривой (рис. 3.35 г, стр. 225) наблюдается минимум прочности в области значений $K (4-5) \cdot 10^5$. Какие факторы могли привести к появлению этого минимума, и допустимо ли интерпретировать его как "специфическую точку", отражающую особенности используемого сырья? Проводили

ли для изученных низкокальциевых зол сравнение реакционной способности по параметру K и по индексу I , предложенному в работе [59]?

6. Как показано в разделе 5.2 (стр. 385-395), исследование прочностных характеристик немодифицированных перлитовых геополимерных вяжущих выявило наличие эффекта «переизмельчения». Установлено, что с увеличением продолжительности помола перлита и соответствующего роста степени его дисперсности, прочностные показатели геополимеров сначала возрастают, но при дальнейшем измельчении демонстрируют тенденцию к снижению. В работе предложен следующий механизм данного явления. Увеличение продолжительности помола приводит к росту концентрации свободных щелочных катионов в твердеющей системе. Это повышает вероятность образования слабых карбонатных фаз, что в конечном итоге ухудшает прочностные свойства материала. Необходимо отметить дополнительный важный фактор, влияющий на прочность. Частицы алюмосиликата не полностью реагируют со щелочным агентом, образуя гель геополимера. Непрореагировавшие частицы в геополимере выполняют функцию микронаполнителя. В результате прочность геополимеров на основе алюмосиликата, измельченного в течение меньшего времени может быть выше, чем у геополимеров из сырья, подвергнутого более длительному помолу, из-за оптимального распределения частиц по размерам в первом случае (Mucsi et al., Int. J. Min. Process. 2015. V. 143. P. 50-58).

7. На ряде рисунков с фотоизображениями целесообразно было бы привести масштабные маркеры: рис. 3.21 (стр. 194), рис. 4.63 (стр. 348), рис. 5.33 (стр. 425), рис. 7.2 (стр. 492) и рис. 7.6 (стр. 500).

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

Диссертационная работа соискателя Кожуховой Н.И. «Научно-технологические основы синтеза геополимерных вяжущих и материалов на их основе» представляет собой законченный исследовательский труд, подготовленный на высоком научном уровне, включающий в себя значительный объем проведенных исследований и полученных экспериментальных данных, имеющих теоретическую и практическую значимость. Рассмотренная в диссертационной работе научная проблема, связанная с разработкой и развитием теоретических и методологических основ получения геополимерных материалов с возможностью управления процессами фазо- и структурообразования в щелочеалюмосиликатной системе, является весьма актуальной. Предложенные в диссертации инновационные подходы к ее решению в полной мере соответствуют принципам устойчивого развития и рационального использования природных ресурсов.

Таким образом, диссертационная работа Кожуховой Н.И. «Научно-технологические основы синтеза геополимерных вяжущих и материалов на их основе» соответствует требованиям п.п. 9–11, 13, 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,

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

Официальный оппонент:

доктор химических наук

(02.00.21 – Химия твердого тела)

Доцент, главный научный сотрудник отдела технологии силикатных материалов Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН)



Калинкин
Александр Михайлович

26 мая 2025 г.

Адрес: 184209, Мурманская обл., г. Апатиты,
Академгородок мкр., д. 26а
E-mail: a.kalinkin@ksc.ru
Тел.: +7(815)557-95-23

Подпись доктора химических наук, доцента

А.М. Калинкина заверяю:

Врио директора Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН), к.т.н.



Корнейков Р.И.