

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

профессора, доктора технических наук

Загороднюк Лилии Хасановны

на диссертационную работу **Черевко Сергея Александровича**

«Модификатор строительных смесей на основе воздушной извести»,

представленную на соискание ученой степени

кандидата технических наук

по специальности 2.1.5 – Строительные материалы и изделия

На отзыв представлены:

- диссертация, состоящая из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и приложений на 192 страницах машинописного текста, включающая 87 рисунков, 55 таблиц, трех приложений (на 22 страницах) и списка литературы из 188 наименований;

- автореферат диссертации – на 25 страницах машинописного текста.

Актуальность работы

Необходимость в ремонте, восстановлении и реставрации для продления сроков эксплуатации зданий, сооружений и исторических архитектурных объектов - это актуальная и многопрофильная задача. Соответственно для каждого объекта необходимо разработать штукатурный состав, который бы обеспечил хорошую адгезию между иногда разнородными (бетон-раствор, керамический кирпич-раствор и другие) композитами и создал необходимую прочность, целостность и требуемые эксплуатационные свойства отделочного раствора на длительный срок.

Кроме того, условия для производства ремонтных работ и твердения композиций значительно более сложные, чем в заводских условиях, поэтому применяемые ремонтные составы должны обладать хорошей удобоукладываемостью, низкой усадкой, высокой адгезией, достаточными деформационными характеристиками.

К сожалению, штукатурные растворы с использованием воздушной извести, несмотря на многовековой положительный опыт использования, благодаря их низкой гигроскопичности, требуемой паропроницаемости, высокой ремонтпригодности, в настоящее время практически не используются в строительной практике. Применение же предложенной строительной смеси на основе модифицированной воздушной извести при ремонте фасадов строительных объектов, построенных в 18, 19, до середины 20 веков (Москва, Санкт-Петербург, Ярославль, Казань...), обеспечит высокую технологичность и качество отделочных работ, а также и долговечность вследствие закона сродства структур, т.к. при выполнении кладочных работ того периода использовался известковый раствор.

Представленные в работе новые научно обоснованные технологические решения обеспечивают повышение технологических и эксплуатационных свойств строительных смесей на основе воздушной извести вследствие введения гидрокварцалюмината натрия, полученного из солевого шлака.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с Планом фундаментальных научных исследований РААСН и Минстроя РФ (раздел 3.1.2. Развитие научных основ создания строительных материалов нового поколения, тема «Развитие фундаментальных основ создания реставрационных сухих смесей».

Общая характеристика работы

Во введении обосновывается актуальность темы исследования, степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, определены основные положения, выносимые на защиту, представлены сведения о степени достоверности, апробации и внедрении полученных результатов.

В первой главе приведен аналитический обзор работ по теме исследований в области применения воздушной извести при создании и эксплуатации строительных растворов, проведен достаточно глубокий анализ причин преждевременного разрушения отделочных штукатурных растворов и декоративных элементов, проанализирован накопленный опыт повышения их эффективности и качества известковых растворов. Рассмотрены теоретические предпосылки получения добавки гидрокарбоалюмината натрия в результате переработки техногенного сырья - солевого шлака вторичной переплавки алюминия и возможность его использования при получении различных строительных материалов.

На основании проведенного анализа литературных источников соискатель формулирует цель и задачи научных исследований.

Во второй главе приведены характеристики исходных материалов, методы исследований и применяемое оборудование. В исследованиях использованы следующие приборы: порошковый дифрактометр D2 PHASER (Bruker), сканирующий электронный микроскоп Tescan VEGA 3 SBN, спектрометр индуктивно-связанной плазмы Shimadzu ICPE-9000, динамический сдвиговый реометр Physika MCR 102, Anton Paar, поляризационный микроскоп Микромед ПОЛАР 1 и лабораторное оборудование: гравитационный смеситель «Вибротекник» С 2,0, конусная дробилка ВКМД-10, шаровая мельница МШЛ-14К, муфельная печь ПМ-1700. При выполнении экспериментальных исследований применялись следующие материалы: известь строительная воздушная и негашеная, гипс строительный, глиноземистый цемент, песок кварцевый, минеральный порошок МП-1, метакралин. Все материалы соответствовали требованиям ГОСТ. Использован солевой шлак, получаемый при вторичной переплавке алюминия на ООО «НПК «Рудредмет» и используемый в качестве сырья для получения гидрокарбоалюмината кальция (ГКАК). Приведены результаты исследований солевого шлака: определены химический, минеральный составы, определены диапазоны температур спекания и плавления, гидравлическая активность. Химический анализ проводился качественным методом посредством рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного спектрографа «РЕАН» и количественным методом анализа для получения наиболее объективной оценки. В

работе использованы физические, физико-химические и физико-механические методы исследования с применением поверенных средств измерений, аттестованного оборудования и стандартных методик, отвечающим требованиям государственных стандартов.

Третья глава посвящена разработке способа получения добавки гидрокарбоалюмината натрия с учетом использования отхода, образующегося в процессе переплавки алюминиевого лома. Установлено, что перспективными модификаторами известкового вяжущего являются соединения алюминия. В связи с этим в качестве целевых соединений автор рассмотрел алюминаты кальция (в кристаллической или в аморфной форме), алюминаты натрия и карбоалюминаты натрия с целью возможности получения указанных соединений из солевого шлака. Анализ химического состава солевого шлака автор классифицировал как материал - ультракислый и, следовательно, не обладающий гидравлической активностью. Соискатель провел исследования по подбору наиболее рациональной технологии, которая обеспечит использование этого продукта. Изучены способы использования солевого шлака при производстве минеральных вяжущих; при производстве портландцемента, как алюминатного компонента сырьевой шихты, при производстве алюминатного цемента и показана принципиальная возможность применения солевого шлака при производстве этих цементов, но сдерживающим фактором является значительная неоднородность химического и минерального состава и низкая эффективность его применения. Особый интерес представляют результаты по использованию солевого шлака для получения добавки на основе аморфных алюминатов кальция. Соискателем запроектирована шихта, состоящая из солевого шлака и негашеной извести. Шихта обжигалась при 1500°C, с изотермической выдержкой 10 мин и резко охлаждалась. Анализ рентгенограмм полученного спека показал, что получен аморфный материал. Установлено, что в исследуемом диапазоне концентраций добавка полученного стекла незначительно влияет на реологические характеристики известкового теста. Замечено, что технология получения модификатора в виде аморфного алюмината кальция путем быстрого охлаждения явилась нерациональной. Соискателем был исследован еще один способ получения аморфного алюмината кальция методом термического разложения нитратов. Лабораторно была подтверждена возможность получения аморфных алюминатов кальция путем термического разложения смеси нитратов. По причине относительно низкой эффективности по отношению к известковому вяжущему, а также необходимости связывания оксида азота в технологическом процессе данная технология также отвергается исследователем. Соискатель рассматривает еще один способ получения гидрокарбоната натрия на основе модельных растворов, в котором использовались химические реактивы: гидроксид алюминия и гидроксид натрия. Синтез включал в себя растворение гидроксида алюминия в избытке раствора щелочи. Полученный алюминатный раствор карбонизировался, в результате нейтрализации щелочью осаждался белый кристаллический осадок - минерал давсонит. Анализ показал, что полученный гидрокарбоалюминат натрия является эффективным

модификатором строительной смеси на основе строительной извести. Выявлено, что активное влияние на пластическую прочность модификатор начинает оказывать при дозировке 3% от массы вяжущего. Дальнейшие исследования соискатель направил на получение гидрокарбоалюмината натрия из солевого шлака о переплавке алюминиевого лома.

В четвёртой главе представлены результаты лабораторных исследований влияния разработанной добавки гидрокарбоалюмината натрия на технологические и физико-механические свойства строительных растворов на основе строительной извести, показана их эффективность по сравнению с другими известными модификаторами. Подробно описан технологический процесс лабораторного получения добавки-модификатора гидрокарбоалюмината натрия из солевого шлака с детальным изучением отдельных технологических операций с целью установления оптимальных режимов и доказательством полученных минеральных фаз. Соискателем подтверждена возможность получения модификатора известкового вяжущего - гидрокарбоалюмината натрия на основе солевого шлака и изготовлена опытная партия данного вещества для проведения дальнейших исследований. Проведены исследования влияния гидрокарбоалюмината натрия на структуру и технологические свойства известковых смесей. Установлено влияние дозировки ГКАН на динамику изменения пластической прочности известкового теста и химического взаимодействия ГКАН с воздушной известью. Проведенный термодинамический расчет свидетельствует о химическом взаимодействии в данной системе. Дополнительно проведен модельный эксперимент, который подтвердил факт взаимодействия ГКАН с воздушной известью. Методами рентгеновской дифрактографии и электронной микроскопии доказано взаимодействие в системе ГКАН с воздушной известью.

Для оценки эффективности работы ГКАН соискателем проведены сравнительные эксперименты, с использованием наиболее распространенных модификаторов известковых смесей: гипс строительный, портландцемент, глиноземистый цемент. Установлено, что сравнительный анализ показывает, что ГКАН по эффективности сопоставим со строительным гипсом и глиноземистым цементом. Исследование влияния ГКАН на свойства известково-песчаного раствора показали, что ГКАН в диапазоне концентраций 0,5-3% от массы извести повышает прочность на 49% в сравнении с контрольным составом, снижает показатель паропроницаемости известково-песчаной смеси с 3% до 7% по сравнению с контрольным составом.

В пятой главе предложена технология получения добавки гидрокарбоалюмината натрия из солевого шлака в полупромышленных объемах с выдачей технологических рекомендаций, заключающихся в необходимости обеспечения максимальной скорости технологического процесса за счет тонкого измельчения исходного шлака; строгого обеспечения требуемого температурного режима и высокой гомогенности реакционной среды. Приведены результаты апробации предложенного технологического решения по получению добавки

ГКАН на производственной площадке АО «ГК «Русредмет» и получена опытно-промышленная партия гидрокарбоалюмината натрия (минерал давсонит). Составлен материальный баланс по технологическим переделам переработки 1 тонны солевого шлака.

Представлены расчеты по технико-экономической оценке эффективности добавки гидрокарбоалюмината натрия из солевого шлака к качеству модификатора строительных смесей на основе воздушной извести. Установлено, что модификатор оказывает положительное влияние на процессы структурообразования штукатурных составов во временном диапазоне от 20 до 72 минут. В этот период возможна регулировка скорости нарастания пластической прочности в зависимости от технических задач используемых строительных смесей, что способствует повышению сроков проведения строительных работ и обеспечению долговечности фасадных отделочных слоев. Используя программную среду Microsoft Excel, соискатель выполнил линейную аппроксимацию экспериментальных значений, получены эмпирические уравнения зависимости и предложена модель «условной вязкости» от времени схватывания смеси.

Апробация полученных результатов проводилась на производственной площадке ООО «АЖИО». Выпущена опытно-промышленная партия сухой известковой штукатурной смеси «РУНИТ. Оригинальная крупная», модифицированная добавкой ГКАН в дозировке 1,5% от массы вяжущего. Разработаны Технические условия ТУ 23.99-001-02068150-2025 «Модификатор строительных смесей на основе строительной извести». Изготовленная штукатурная смесь использована при ремонте кирпичных фасадов площадью 300 м² кирпичных зданий в Санкт-Петербурге.

В заключении сформулированы выводы и рекомендации по практическому применению результатов работы.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Основные научные положения, выводы и рекомендации, изложенные в работе, достаточно обоснованы.

Целенаправленный анализ состояния проблемы позволил автору сформулировать основные направления теоретических и экспериментальных исследований и предложить научно обоснованные технологические решения по раскрытию механизма влияния гидрокарбоалюмината натрия на структурообразование смесей на основе воздушной извести, согласно которому он вступает в обменную реакцию с гидроксидом кальция с получением гидрокарбоалюмината кальция, кристаллы которого, размещаясь в пространстве между зёрнами извести, значительно ускоряют процесс схватывания и набор пластической прочности. Соискателем установлены закономерности синтеза гидрокарбоалюмината натрия из солевого шлака, являющегося отходом переплавки алюминиевого лома. Показано, что полученный продукт синтеза

представляет собой минерал давсонит ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Автором исследований доказано положительное влияние гидрокарбоната натрия, полученного из солевого шлака, на свойства известковых растворов: ускорение схватывания в 2-3 раза, увеличение пластической прочности смеси – в 1,5-3 раза. Проведенные исследования соискателем позволили установить диапазон оптимальных концентраций гидрокарбоната натрия, обеспечивающий улучшение технологических и эксплуатационных свойств строительных смесей на основе воздушной извести в количестве 0,5...5% от массы вяжущего.

Цели и задачи, поставленные автором в диссертационной работе, последовательны и логичны. Выводы по главам, основные выводы и заключение по диссертации научно обоснованы, убедительны и отражают суть выполненных исследований. Автором проведен значительный объем экспериментальных и теоретических исследований. Определены перспективы дальнейшей работы.

Результаты, полученные в процессе выполнения диссертации, обсуждались на Международных и Российских конференциях, прошли опытно-промышленные испытания и использованы для отделки кирпичных фасадов зданий, расположенных по адресам: Санкт-Петербург, ул. Шкапина, д.9 и ул. Гаврилина, д.3. Площадь оштукатуривания модифицированной сухой смесью -300 м², выполнялась в условиях пониженных температур.

Таким образом, можно констатировать, что сформулированные соискателем в диссертационной работе научные положения, выводы и рекомендации в достаточной степени подтверждаются результатами значительного объема экспериментальных исследований, степень обоснованности и аргументации научных положений, заключения и рекомендаций не вызывает сомнений.

Вышеизложенное позволяет утверждать, что основные положения, выводы и рекомендации диссертационного исследования Черевко Сергея Александровича подтверждают научную новизну, высокую степень обоснованности и достоверности.

Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации обеспечена тем, что: изложенные положения базируются на общепринятых подходах строительного материаловедения, физики, химии, кристаллоэнергетики; данные по исследованию дисперсных минеральных добавок, а также их влияние на структурообразование модифицированного композита; базируются на методах, включающих использование современного высокотехнологического аттестованного оборудования, а также планирования экспериментов и статистического анализа результатов; теоретические гипотезы согласуются с экспериментальными результатами, в том числе, с результатами, полученными другими авторами. Экспериментальные исследования выполнялись с использованием современных методов, в том числе с применением качественного и количественного элементного анализа, рентгенографического, микроструктурных методов анализа.

Новизна диссертационной работы состоит в раскрытии механизма влияния гидрокарбоалюмината натрия на структурообразование смесей на основе воздушной извести, согласно которому он вступает в обменную реакцию с гидроксидом кальция с получением гидрокарбоалюмината кальция, кристаллы которого, размещаясь в пространстве между зернами извести, значительно ускоряют процесс схватывания и набор пластической прочности.

Установлены закономерности синтеза гидрокарбоалюмината натрия из солевого шлака, являющегося отходом переплавки алюминиевого лома. Показано, что полученный продукт синтеза представляет собой минерал давсонит - $(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$.

Доказано положительное влияние гидрокарбоалюмината натрия, полученного из солевого шлака, на свойства известковых растворов: ускорение схватывания в 2...3 раза, увеличение пластической прочности смеси в 1,5...3 раза. Определен диапазон концентраций гидрокарбоалюмината натрия, обеспечивающий улучшение технологических и эксплуатационных свойств строительных смесей на основе воздушной извести – 0,5...5% от массы вяжущего.

Теоретическая и практическая значимость результатов исследований

Теоретическая значимость результатов исследований заключается в развитии теоретических знаний о структурообразовании строительных композитов на основе воздушной извести и дополнении существующих положений новыми представлениями о возможности управления их свойствами путем модифицирования добавкой гидрокарбоалюмината натрия.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в разработке технологии получения добавки гидрокарбоалюмината натрия для улучшения свойств известковых смесей, предназначенных для решения конкретных прикладных задач при строительстве и ремонте кирпичных стен. При этом, основой производства добавки является переработка солевого шлака-отхода, образующегося в процессе переплавки алюминиевого лома.

Проведена опытно-промышленная апробация результатов исследования на производственной площадке ООО «АЖИО». Выпущена опытно-промышленная партия сухой известковой штукатурной смеси «РУНИТ. Оригинальная крупная», модифицированная добавкой ГКАН в дозировке 1,5% от массы вяжущего. Разработаны Технические условия ТУ 23.99-001-02068150-2025 «Модификатор строительных смесей на основе строительной извести». Изготовленная штукатурная смесь использована при ремонте кирпичных фасадов площадью 300 м² кирпичных зданий в Санкт-Петербурге.

Результаты экспериментальных исследований и теоретические положения, полученные при выполнении диссертационной работы, используются кафедрой Технология строительных материалов и метрологии ФГБОУ ВО «Санкт-

Петербургский государственный архитектурно-строительный университет» в учебном процессе при подготовке магистров по направлению «Строительство».

Оценка публикаций автора

По материалам исследований опубликовано 11 работ с участием автора, в том числе 6 статей в журналах, входящих в Перечень ВАК РФ, в 2 статьях журналов, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus. Публикации в полном объеме отражают основные положения диссертационной работы Черевко Сергея Александровича.

Замечания по диссертационной работе

Оценивая положительно диссертационную работу Черевко С.А., считаю необходимым отметить следующие замечания:

1. Химический состав различных проб солевого шлака приведен некорректно, дан суммарный состав входящих компонентов, составляющий не 100%, а в диапазоне от 80,12% до 88,68%. Что же включают остальные не указанные содержания от 11,32% до 19,88%.

2. Исходя из того, что солевые шламы являются отходами алюминиевого лома возникает вопрос: какова экологическая чистота солевого шлака, к какой группе отходов его можно отнести. Каково содержание в нем радионуклидов?

3. Учитывая, достаточно широкий диапазон непостоянства состава солевого шлака (таблица 16), как можно решить вопрос стабильного состава (усреднения) используемого шлака?

4. Почему удельная поверхность в работе указывается не в системе СИ (стр.42, 90).

5. По тексту диссертации встречаются некоторые грамматические ошибки, стилистические неточности и опечатки.

Замечания не снижают научную и практическую значимость работы, носят рекомендательный характер и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным «Положением о присуждении ученых степеней»

На основании изложенного можно сделать вывод, что в целом диссертационное исследование Черевко Сергея Александровича на тему «Модификатор строительных смесей на основе воздушной извести» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, выполненную на хорошем научном уровне. В ней содержится решение актуальной задачи получения модификатора строительных смесей на основе воздушной извести. Новые научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для науки и практики, расширяют представление о структурообразовании строительных

