

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.383.02, СОЗДАННОГО  
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САНКТ-  
ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
(ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА  
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

Аттестационное дело № \_\_\_\_\_

Решение диссертационного совета от 24.05.2023 г. № 40

О присуждении Некрасовой Ольге Константиновне, гражданке РФ, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Эффективность низкомолекулярных соединений в качестве диспергаторов для жаростойких и огнеупорных бетонов» по специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов принята к защите 22 марта 2023 г. (протокол заседания № 37) диссертационным советом 24.2.383.02, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А), утвержденным приказом Минобрнауки Российской Федерации № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Некрасова Ольга Константиновна, 22 октября 1982 года рождения.

Некрасова О.К. окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» Министерства образования и науки Российской Федерации: в 2006 году магистратуру по направлению подготовки 18.06.01 Химическая технология и биотехнология на кафедре химической технологии тонкой технической керамики. После окончания ВУЗа она работала по специальности на профильных предприятиях. В 2017 году поступила в заочную аспирантуру на кафедру химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов по направлению подготовки 18.06.01 Химическая технология, которую закончила в 2022 году. В настоящее время

соискатель работает инженером-технологом отдела огнеупорных материалов в ООО «Алитер-Акси».

Диссертация выполнена на кафедре химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор Брыков Алексей Сергеевич, работает профессором на кафедре химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Официальные оппоненты:

Борисов Иван Николаевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии цемента и композиционных материалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»;

Куртенков Роман Владимирович, кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», в своем положительном отзыве, подписанным Кривобородовым Юрием Романовичем, доктором технических наук, профессором, профессором кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов и Беляковым Алексеем Васильевичем, доктором химических наук, профессором кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, утвержденным Щербиной Анной Анатольевной, доктором химических наук, доцентом, проректором по науке ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» указала, что рассматриваемая диссертация может быть оценена положительно. По мнению ведущей организации, диссертационное исследование по своему научному и техническому уровню соответствует требованиям пп.

9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в редакции от 26.09.2022, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Некрасова Ольга Константиновна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. Работа О.К. Некрасовой может представлять большой интерес для научных организаций, а также на производстве. Полученные результаты по технологии производства бесцементных огнеупорных бетонов могут быть рекомендованы для внедрения на ООО «Алитер-Акси», ОАО «БКО», Группа «Магнезит» и на других предприятиях, специализирующихся на производстве неформованных огнеупоров, а также в ФБГОУ ВО «СПбГТИ(ТУ)» в образовательной деятельности.

Соискатель имеет 9 опубликованных работ, в том числе 3 статьи в научных изданиях, индексируемых в международных базах данных (*Web of Science*, *Scopus*, *CAS*), из них 2 статьи в рецензируемых журналах по списку ВАК РФ, 6 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях. Авторский вклад соискателя заключается в проведении сбора и анализе литературных данных по теме исследования, осуществлении планирования эксперимента, подготовке сырьевых компонентов, разработке рецептур бесцементных бетонов и получении образцов для исследования, в проведении испытаний образцов огнеупорных бетонов, подготовке статей и докладов по теме диссертации. Автором осуществлен выбор наиболее эффективной диспергирующей добавки для систем на основе коллоидного связующего, проведен анализ причин снижения эффективности традиционно применяемых в технологии огнеупорных бетонов добавок; исследован фазовый состав и физико-механические характеристики бесцементного бетона и проведено сравнение с бетонами на основе цемента; исследовано влияние выбранной добавки-диспергатора на реологию и процесс гидратации цементного теста из глиноземистого и высокоглиноземистого цементов.

Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые работы автора по теме диссертации:

1. Brykov, A. Peculiar Set-Retarding Effect of Miserly Amounts of Pyrocatechol on Calcium Aluminate Cement Hydration / A. Brukov, M. Voronkov, O. Nekrasova, M. Mokeev // *Materials Sciences and Applications*. – 2018. – Vol. 9. – P.455-463.

2. Воронков, М.Е. Влияние пирокатехина на свойства бесцементных огнеупорных бетонных смесей на основе кремнеземсодержащих коллоидных связующих / М.Е. Воронков, А.С. Брыков, О.К. Некрасова, С.С. Павлов // Новые огнеупоры. – 2018. – № 10. – С.49-52.
3. Некрасова, О.К. Влияние пирокатехина и других дефлокулянтов на свойства огнеупорных бетонов на коллоидном связующем / О.К. Некрасова, Е.А. Кузнецова, С.С. Павлов, М.Е. Воронков // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2019. – № 50 (76). – С.28-31.

На диссертацию и автореферат отзывы прислали:

- 1 – Дороганов Владимир Анатольевич, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой технологии стекла и керамики ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород;
- 2 – Краснобаева Светлана Александровна, кандидат технических наук, главный технолог ООО «Кальматрон-СПб», г. Санкт-Петербург;
- 3 – Денисов Дмитрий Евгеньевич, кандидат технических наук, директор отдела огнеупорных материалов ООО «Алитер-Акси», г. Санкт-Петербург;
- 4 – Косенко Надежда Федоровна, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии керамики и электрохимических производств ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново;
- 5 – Заболоцкий Андрей Васильевич, кандидат технических наук, инженер-технолог по моделированию тепловых процессов УИППР управления инжиниринговых проектов и производства работ ООО «Группа «Магнезит», г. Санкт-Петербург;
- 6 – Мусевич Владимир Анатольевич, кандидат технических наук, начальник отдела стратегического маркетинга службы продаж АО «БКО» (АО «Боровичский комбинат огнеупоров»), Новгородская область, г. Боровичи.

Все отзывы положительные.

В отзывах указывается, что диссертационная работа выполнена по актуальной тематике, обладает научной новизной и практической значимостью, в автореферате полностью отражена суть исследования, экспериментально показан высокий пластифицирующий эффект добавок на основе 1,2-дигидроксibenзола по отношению к огнеупорным композициям содержащим коллоидный кремнезем, установлено их

влияние на подвижность и свойства получаемых огнеупорных бетонов; исследовано влияние пирокатехина на подвижность, сроки схватывания и скорость набора прочности глиноземистого и высокоглиноземистого цемента, с использованием методов спектроскопии ИК пропускания и твердотельной ЯМР установлены вероятные причины замедляющего действия пирокатехина на глиноземистый и высокоглиноземистый цементы. Автор работы заслуживает присвоения ей ученой степени кандидата технических наук.

В отзывах содержатся следующие замечания критического характера:

- 1) Из данных, представленных в автореферате, не ясно как осуществлялось формирование экспериментальных образцов.
- 2) Какая плотность и открытая пористость полученных образцов огнеупорных бетонов?
- 3) Насколько доступны на данный момент материалы, используемые в работе?
- 4) Недостаточно корректно сформулирована цель работы. Диссертант не может стремиться к исследованию каких-то процессов. Результат может быть выражен в виде установления закономерностей, разработки составов и т.п.
- 5) На ИК-спектрах отсутствует полоса поглощения в области около  $3500\text{ см}^{-1}$ , характерная для любых материалов, содержащих воду, в том числе и цементного теста.
- 6) Есть замечания по оформлению автореферата. На рис. 2 (с. 8) отсутствует обозначение добавок. На с. 3. указано, что основные результаты изложены в 3 публикациях, а список работ (с. 19-20) насчитывает 9 публикаций. Автор многократно использует термин *портландский цемент*, тогда как общепринятым является название *портландцемент*.
- 7) Имеются опечатки. Особенно досадно, что опечатку содержит название работы на титульном листе.
- 8) Чем объясняется выбор связующего для бесцементных бетонов?
- 9) Концентрации вводимых добавок настолько малы, что вызывает сомнение возможность их равномерного распределения по объему. Каким образом автор планирует решать эту проблему в промышленном масштабе?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их широкой известностью своими достижениями в данной отрасли науки, наличием

публикаций в соответствующей сфере исследования и способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

**разработана** научно обоснованная технология производства огнеупорных бетонов на коллоидном связующем, с применением добавок-диспергаторов,

**предложены** органические соединения, перспективные для применения в качестве диспергаторов для огнеупорных бетонов на коллоидном связующем,

**определены** механизмы замедляющего действия пирокатехина на глиноземистый и высокоглиноземистый цементы;

**установлены** причины малой эффективности диспергаторов, традиционно используемых в огнеупорных бетонах.

**Теоретическая значимость исследования** обоснована тем, что:

**установлено**, что изомеры дигидроксibenзола эффективно диспергируют высоконаполненные суспензии, содержащие стабилизированные коллоидные частицы  $\text{SiO}_2$ . Добавки других типов (триполифосфат натрия, лимонная кислота, поликарбоксилатный эфир) оказываются менее эффективными вследствие дестабилизирующих процессов, связанных с несовместимостью показателей pH связующего и раствора добавки, и влияния на ДЭС вокруг частиц.

**доказана** универсальность пирокатехина в качестве диспергатора как для цементных, так и для бесцементных огнеупорных масс.

**изложены** результаты исследования процесса гидратации глиноземистого и высокоглиноземистого цемента в присутствии пирокатехина.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что**

**определены** наиболее эффективные добавки-диспергаторы для бесцементных огнеупорных бетонов на основе коллоидного кремнезема,

**разработаны и внедрены** огнеупорные бетоны на муллитовом и корундовом заполнителях со связующим на основе коллоидного  $\text{SiO}_2$  обладающие достаточно высоким уровнем свойств,

**определены** перспективы использования разработанных материалов в качестве рабочего слоя в различных тепловых агрегатах (например, крышки промковшей, ковши для чугуна, защитная амбразура горелок, футеровка печных вагонеток), а также для горячего ремонта печей и пр.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

**для экспериментальных работ** достоверность результатов исследования обеспечена осуществлением комплексных исследований с использованием современных физико-химических методов анализа, применением стандартизированных методик, воспроизводимостью экспериментальных данных и соответствием результатов современному уровню знаний в исследуемой области науки, представленным в существующих публикациях других исследователей.

**теория** основана на достоверных и проверяемых данных и в целом соответствует современным представлениям в научной литературе по теме диссертации,

**идея базируется** на критическом анализе отечественных и зарубежных литературных данных по тематике исследования, учете и обобщении опыта создания высококачественных огнеупорных бетонов на разных типах связующего путем оптимизации зернового состава и введения диспергирующих добавок, улучшающих реологию и удобоукладываемость смеси, приводящих к повышению физико-механических характеристик,

**использованы** известные подходы и соответствующие решаемым задачам методы обработки и теоретического анализа экспериментальных результатов,

**установлено** качественное и количественное совпадение авторских результатов с результатами по аналогичным материалам, представленным в независимых источниках по данной тематике,

**использованы** современные методики сбора и анализа исходной информации, методы анализа и стандартизованные методики эксперимента;

**Личный вклад соискателя** состоит в написании диссертационной работы и автореферата, в проведении поиска, анализе и обработке научно-технической литературы по теме исследования, постановке цели и задач исследования, планировании эксперимента, разработке составов и получении образцов огнеупорных бетонов со связующим на основе коллоидного кремнезема, выполнении исследований по изучению влияния различных соединений на реологию бесцементных огнеупорных бетонов на коллоидном связующем, исследовании влияния пирокатехина на гидратацию глиноземистого и высокоглиноземистого цементов, анализе и обобщении экспериментальных данных, подготовке публикаций. Работа выполнена автором самостоятельно.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. Что такое «гидратация» в вашем понимании термина?

2. Вы говорите, что спектры ИК и ЯМР цементного теста с добавкой пирокатехина практически не отличаются от спектров исходного цемента, что является признаком отсутствия процесса гидратации в исследуемый период. Но ведь когда смешали цемент с водой, то процесс уже пошел.

3. Не склонны ли вы думать, что методы ИК и ЯМР недостаточно чувствительны для осуществления количественной оценки.

4. Каким образом гидратация возобновляется спустя 4 часа?

5. Не показан доверительный интервал на слайдах. Диаметр расплыва смеси вы измеряете линейкой? Является ли пятно расплыва абсолютно круглым? Какова погрешность?

6. Вы в автореферате пишете, что размеры образцов составляют 30х30х30мм?

7. Вы по данным образцам определяли предел прочности?

8. Какой при этом коэффициент несоответствия, ведь стандартные образцы имеют большие размеры, например 150х150мм?

9. Жаростойкость и огнеупорность (ваших бетонов) – эти характеристики вы как-нибудь сравнивали с уже существующими (составами), ведь такие бетоны уже давно выпускают, с довольно высокими характеристиками. Какие вы определяли характеристики качества ваших бетонов? Чем ваши бетоны лучше существующих?

10. Какие характеристики улучшили добавки, которые вы использовали? Что лучше в бетонах с этими добавками?

11. На какие характеристики это влияет?

12. То есть эксплуатационные характеристики становятся лучше?

Соискатель Некрасова О. К. согласилась с замечаниями, ответила на задаваемые ей вопросы и привела собственную аргументацию:

1. Гидратация — это взаимодействие вяжущего материала с водой с образованием гидратных фаз.

2. Мы исследовали процесс гидратации через 1 и 4 часа после его начала. Для этого в заданное время останавливали гидратацию, удаляя свободную воду. И через 1 час, и 4 часа за счет экранирующего действия пирокатехина на зерна фазы моноалюмината кальция продуктов гидратации еще не образуется, что подтверждает наше предположение.

3. Мы не стремились давать количественную оценку, - только качественную.

4. Активная гидратация возобновляется по завершении индукционного периода.



5. Пятно расплыва не идеально круглое. Диаметры измеряли штангенциркулем, это стандартная методика. На графиках представлен доверительный интервал.

6. Образцы 30х30х30 мм изготавливались для исследования процесса твердения чистого цементного теста, без заполнителя (без песка).

7. На данных образцах определяли прочность цементного теста. Это не стандартная методика.

8. Образцы-кубы 150 мм – это стандартные образцы для (определения предела прочности при сжатии) бетона, где в составе есть заполнитель. В цементном тесте заполнителя нет, а мы оценивали именно скорость набора прочности цементного камня. Если бы мы добавили туда заполнитель, то да, размеры образцов были бы больше. Когда мы исследовали прочность бетона, то размеры образцов были – 70х70х70 мм.

9. Да, бесцементные бетоны есть (на рынке), они уже применяются. Именно бетонов на коллоидной дисперсии диоксида кремния, насколько я знаю, в России сейчас нет. Нет предприятий, выпускающих такие бетоны, как раз в силу того, что это довольно-таки сложно технологически. Зарубежные материалы существуют, и по имеющимся сертификатам качества, видно, что наши бетоны им соответствуют по показателям прочности и температуре применения. Мы определяли максимальную температуру применения по ГОСТ 20910 для жаростойких бетонов по определению остаточных изменений линейных размеров после нагрева.

10. Добавки улучшают в первую очередь подвижность.

11. Подвижность влияет на удобукладываемость, что в свою очередь влияет на плотность, прочность, пористость, эксплуатационные характеристики.

12. Да. И технологическое обращение с изделиями также улучшается, если бетон подвижный и более длительное время сохраняет подвижность, то с технологической точки зрения его более удобно применять для того, чтобы изготавливать крупногабаритные изделия.

Диссертация Некрасовой Ольги Константиновны представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с последующими изменениями).

На заседании 24 мая 2023 года диссертационный совет принял решение: за новые научно-обоснованные технические и технологические решения и разработки в области огнеупорных бетонов на коллоидном связующем, позволяющие получить

материалы с высокими эксплуатационными характеристиками, пригодные для применения в тепловых агрегатах различных областей промышленности (металлургия, нефтехимия, стекольная промышленность и др.), и имеющие существенное значение для развития отрасли высокотемпературных материалов в Российской Федерации, присудить Некрасовой Ольге Константиновне ученую степень кандидата технических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 6 докторов наук по специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 17, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Заместитель председателя  
диссертационного совета

Чарыков Николай Александрович

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Воронков Михаил Евгеньевич

24 мая 2023 года

