

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке
ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева»

д.х.н., доцент

А.А. Щербина

2023 г.



**Отзыв ведущей организации
федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»
на диссертацию Некрасовой Ольги Константиновны
«Эффективность низкомолекулярных соединений в качестве
диспергаторов для жаростойких и огнеупорных бетонов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов**

Диссертация Некрасовой О.К. посвящена актуальной и практически важной задаче – поиску эффективных диспергаторов для огнеупорных и жаростойких бетонов на разных видах связующего, в том числе на основе золя диоксида кремния, получению огнеупорного корундового и муллитокорундового бетона на основе коллоидного связующего с высокими эксплуатационными характеристиками за счет подбора дозировки и типа добавок, регулирующих реологию бетонного раствора, и конечного фазового состава огнеупора, применимого для использования в качестве рабочего слоя различных тепловых агрегатов, работающих при высоких температурах, в том числе в зонах, подверженных резкой смене температур.

Автором осуществлен выбор наиболее эффективной диспергирующей добавки, которая обеспечивает стабильный диспергирующий эффект в системах 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 цемента.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка используемой литературы и приложений. Диссертация изложена на 137 страницах машинописного текста, содержит 40 рисунков и 17 таблиц. Список используемой литературы включает 112 источников отечественных и зарубежных авторов. Работа содержит 4 приложения.

Актуальность диссертационной работы обусловлена перспективностью направления, развиваемого в технологии неформованных огнеупоров и охватывающего бесцементные бетоны на коллоидном связующем. С одной стороны, существует дефицит высококачественных высокоглиноземистых цементов в нашей стране и их достаточно высокая стоимость. С другой стороны, такие бетоны обладают рядом преимуществ перед цементными аналогами, связанными со структурой и фазовым составом: характеризуются высокой термостойкостью, не содержат химически связанной воды, что позволяет избежать длительной предварительной сушки перед вводом изделия в эксплуатацию, обладают более высокой огнеупорностью ввиду отсутствия в его составе СаО.

Пирокатехин и его изомеры, выбранные автором в качестве наиболее эффективных диспергаторов, встречаются в составах комплексных добавок, регулирующих реологию бетонов на основе цемента. Такие добавки, как правило, импортного производства, в настоящее время являются труднодоступными и дорогими. В то же время добавки, традиционно используемые для цементных бетонов, далеко не всегда эффективны в системах на основе коллоидного диоксида кремния. Ввиду этого, поиск новых, технически эффективных и экономически доступных, добавок, особенно для бесцементных композиций, является актуальным направлением.

Научная новизна исследований

1. Выявлено, что по сравнению с диспергаторами других типов, 1,2-дигидроксibenзол и его изомеры в дозировках (0,002–0,01) % масс. оказывают наиболее стабильный, возрастающий с увеличением дозировки, пластифицирующий эффект на огнеупорные композиции, содержащие муллитовые и корундовые заполнители в сочетании с микрокремнеземом и коллоидным раствором SiO_2 в качестве связующего.

2. Установлено, что низкомолекулярные диспергаторы не влияют на изменения фазово-минералогического состава огнеупорной матрицы, содержащей коллоидный кремнезем, муллитовый и корундовый заполнители, в процессе высокотемпературного обжига.

3. Показано, что пирокатехин при дозировках от 0,002 % масс. и выше замедляет схватывание и твердение вяжущих композиций на основе глиноземистого и высокоглиноземистого цементов, путем подавления гидратации фазы $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ в их составе и препятствования образованию устойчивых зародышей гидратных фаз.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы

Показано, что в суспензиях, содержащих стабилизированные коллоидные частицы SiO_2 , изомеры дигидроксibenзола наряду с увеличением подвижности растворных смесей способствуют также сохранению их подвижности во времени. Исследуемые добавки-диспергаторы других типов (триполифосфат натрия, поликарбоксилатный эфир, лимонная кислота) оказываются недостаточно эффективными вследствие флокуляционных процессов, несовместимости показателей pH или дестабилизирующего влияния на ДЭС вокруг частиц.

Установлено, что пирокатехин в минимальных концентрациях является универсальным диспергатором, оказывающим пластифицирующий эффект как на цементные, так и на бесцементные огнеупорные массы, однако в случае глиноземистого и высокоглиноземистого цементов его практическое применение может быть ограничено сильным замедляющим действием на схватывание и твердение цементных композиций.

Разработаны составы корундового и муллитокорундового огнеупорных бетонов на основе коллоидного диоксида кремния отечественного производства с пирокатехином в качестве диспергатора. Выпущены опытные партии и проведены их промышленные испытания.

Достоверность научных положений, выводов и результатов, сформулированных в диссертации Некрасовой О.К., подтверждена их повторяемостью и воспроизводимостью, применением стандартизованных методик и современных физико-химических методов анализа, практической апробацией и соответствием результатов современному международному уровню научных публикаций в исследуемой области.

Достоверность материалов, изложенных в диссертации, подкреплена обсуждением полученных результатов на всероссийских и международных конференциях. Заключение и рекомендации, сделанные в работе, отражают сущность полученных результатов, являются обоснованными, достоверными и не противоречат современным представлениям в области технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Общая характеристика диссертационной работы

Во введении приведена общая характеристика работы, которая включает в себя все необходимые структурные разделы, в том числе сформулированы положения актуальности и разработанности темы исследования. Изложены цель и задачи работы, научная новизна, практическая и теоретическая значимость, степень достоверности результатов, сведения об апробации результатов работы и публикациях.

Первая глава посвящена обобщению известных литературных данных об огнеупорных и жаростойких бетонах. В ней даны общие представления об исследуемом виде бетонов, указаны основные проблемные зоны и современные тенденции развития огнеупорных бетонов. Даны краткие характеристики двух

видов связующего используемых в неформованных огнеупорах. Основное внимание в главе уделено изучению механизмов диспергирования и добавкам-диспергаторам. Выполнен подробный разбор известных научных публикаций, посвященных исследованию диспергирования высоконаполненных огнеупорных систем. Автор подчеркивает сложность выбора эффективных диспергирующих добавок (как для цементных, так и для бесцементных композиций) учитывающего все возможные факторы, влияющие на агломерацию частиц.

Во второй главе приводится обоснование выбора цели и постановка задач исследования. Приведена информация о составе и свойствах предметов исследования.

Третья глава посвящена разработке бесцементного корундового бетона и сравнительным испытаниям корундовых бетонов на разных видах связующего. Описаны методики изготовления и подготовки образцов для испытания, указаны методы испытаний, применяемые для определения подвижности бетонного раствора, физико-механических характеристик, исследования фазового состава.

В рамках работы детально изучены свойства бесцементных корундовых бетонов на коллоидном связующем: 1) определены физико-механические свойства бесцементных корундовых композиций в диапазоне температур 20-1500 °С на разных видах связующего, в том числе с добавкой пирокатехина; подобрана оптимальная дозировка добавки, показана ее эффективность в диспергировании бесцементного корундового бетона; 2) проведены сравнительные испытания физико-механических характеристик корундовых бетонов на основе высокоглиноземистого цемента и коллоидного диоксида кремния; показана перспективность бесцементных бетонов и выявлены направления требующие дальнейших исследований.

Автор делает вывод о том, что 1,2-дигидроксibenзол следует рассматривать как потенциально возможную диспергирующую добавку для бесцементных составов на коллоидном связующем. В результате исследования автором была разработана рецептура бесцементного корундового бетона и выпущена опытно-промышленная партия.

В четвертой главе автор исследует возможность применения добавок разных групп соединений с целью диспергирования бесцементной муллитокорундовой композиции на коллоидном связующем, а также исследует свойства модифицированного состава бетона, в том числе после термообработки при высоких температурах. Описаны методики изготовления и подготовки образцов для испытания, указаны методы испытаний, применяемые для определения подвижности бетонного раствора, физико-механических характеристик, исследования фазового состава, термостойкости.

Автором показано, что из всех исследуемых добавок во всем исследуемом диапазоне дозировок только изомеры двухатомных фенолов, особенно пирокатехин повышают подвижность муллитокорундового бесцементного бетона. Лимонная кислота и триполифосфат натрия тоже оказывают диспергирующий эффект, но только в минимальных концентрациях,

что объясняется или несовместимостью добавок со связующим или следствием дестабилизации ДЭС. По мнению автора, добавки на основе пирокатехина могут использоваться при производстве огнеупорных бетонов на коллоидном связующем для улучшения реологических характеристик - их наличие в составе не приводит к изменению конечного фазового состав бетона. При анализе полученных физико-химических и механических характеристик разработанных составов автор делает вывод о высоких эксплуатационных характеристиках исследуемого бетона и о потенциально высокой перспективности внедрения таких типов бетонов. В результате проведенных исследований автором были разработаны 3 рецептуры и предоставлены акты о выпуске опытно-промышленных партий, успешно прошедших промышленные испытания.

В пятой главе представлена информация по исследованию влияния пирокатехина на свойства цементного теста из глиноземистого и высокоглиноземистого цемента. Описаны методики подготовки образцов для испытаний, применяемые физико-химические методы анализа, а также стандартные методики по определению подвижности и сроков схватывания цементного теста. Автором проведено исследование исходного фазового состава изучаемых цемента, определено влияние пирокатехина на подвижность, сроки схватывания и кинетику твердения цементного теста из глиноземистого и высокоглиноземистого цемента, а также определены сроки схватывания цементного теста из смеси портландцемента с глиноземистым цементом в разных процентных соотношениях.

Показано, что пирокатехин эффективно пластифицирует глиноземистый и высокоглиноземистый цементы и заметно замедляет их сроки схватывания и скорость набора прочности уже при концентрации 0,002-0,005 % масс.

Исследовано влияние пирокатехина на процесс гидратации цементного теста с применением метода инфракрасной спектроскопии пропускания и твердотельной спектроскопии ЯМР на ядрах ^{27}Al . Сделан вывод о том, что пирокатехин действует на низкоосновные алюминаты кальция, входящие в состав цемента, подавляя рост зародышей гидратных фаз.

В Заключение в обобщенном виде изложены результаты работы.

В Приложение приведены Акты о выпусках опытных партий разработанных автором бетонов.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации, результаты проведенных исследований, выводы и публикации автора по теме диссертации.

Замечания и вопросы по диссертации:

1. В тексте диссертации не обоснован выбор типа стабилизирующего катиона в коллоидном связующем для бесцементного бетона, а именно – катиона аммония. Проводились ли исследования на других марках кремнезоля, других производителей?

2. Не понятно, какие были изучены рецептуры при исследовании корундовых бетонов, указано лишь, что «было проверено около 20 рецептов различного гранулометрического и вещественного состава». Требовалось бы

объяснить соотношение и количественный состав фракций электрокорунда в выбранном (базовом) составе бетонной смеси.

3. В автореферате отсутствуют изученные составы корундовых и муллитокорундовых бетонов (хотя они есть в тексте диссертации), что сильно затрудняет восприятие представленных результатов.

4. Исследование влияния пирокатехина на гидратацию цемента проводилось только на примере импортных цемента. Будет ли наблюдаться такой же эффект пластифицирования и замедления на глиноземистых и высокоглиноземистых цементах отечественного производства? Вызывают сомнения результаты по определению сроков схватывания портландского и глиноземистого цемента, приведенные в таблице 17.

5. Текст диссертации недостаточно хорошо отредактирован. Встречаются неточные формулировки в названии рисунков, не научные названия терминов, ошибки в тексте. Например, «кислый pH», «щелочной pH», «алюминат-кальциевый цемент», «ионы бетонной смеси», «корундовый бетон из бетонного раствора». Практически все приведенные рисунки очень плохого качества. На стр. 63 указана не верная ссылка на применяемую методику в эксперименте. На представленных микрофотографиях (СЭМ) отсутствует увеличение.

Приведенные в отзыве вопросы, замечания и пожелания в большей степени относятся к анализу результатов выполненных исследований и их оформлению и не влияют на ее общую характеристику.

Полученные результаты по производству 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 ФГБОУ ВО «СПбГТИ(ТУ)» в образовательной деятельности.

Общая оценка содержания диссертации

Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне, с использованием методов физико-химического анализа. Результаты работы изложены в логической последовательности и подкреплены иллюстрированным материалом. Поставленные в работе цель и задачи исследования достигнуты. Выполненная работа подтверждает высокую профессиональную подготовку автора.

Диссертационная работа Некрасовой Ольги Константиновны на тему «Эффективность низкомолекулярных соединений в качестве диспергаторов для жаростойких и огнеупорных бетонов» соответствует паспорту специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов в части направлений исследования:

Силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы (СиТНМ):

- по химическому составу – оксиды, их соединения, силикаты, неметаллические углеродсодержащие материалы, нитриды, карбиды, бориды, силициды, фосфиды, арсениды, в том числе оксикарбиды, оксинитриды, силаны, карбонитриды;

- по структуре слагающих фаз – аморфные и кристаллические (монокристаллические, поликристаллические, нанокристаллические);
- по особенностям технологии, строению и функциональным назначению
- вяжущие, керамика, огнеупоры, стеклянные и стеклокристаллические материалы, порошки, композиционные материалы на основе СиТНМ (керметы, армированные стекла, армированные бетоны, композиционные керамические, нанокоспозиционные, функционально-градиентные материалы);
- по размерным параметрам – наноразмерные, порошковые, волокна, пленки, покрытия, объемные (моноклитные) материалы.

Физико-химические принципы технологии материалов и изделий из СиТНМ включают стадии подготовки исходных материалов, смешивания и гомогенизации компонентов, формирования заготовок или изделий, их упрочнения, высокотемпературных процессов, обработки материалов и изделий для придания им требуемых свойств, формы и размеров. Конструирование изделий и оснастки. технологические схемы производства материалов и изделий. Ресурсо- и энергосбережение.

Физико-химические свойства конденсированных состояний фаз и веществ в коллоидно-дисперсном состоянии; гетерогенных концентрированных систем твердое-жидкое, твердое-газ, твердое-жидкость-газ в конденсированном и свободно-дисперсном состоянии; исходных материалов; полупродуктов; готовых материалов и изделий в зависимости от химико-минерального состава и структуры (химические, механические, термические, термомеханические, электрофизические, электромагнитные, сегнетоэлектрические, оптические и др.). Диаграммы состояния. Полиморфные переходы. Равновесные и неравновесные состояния.

Решение проблемы «дисперсность-состав-структура-свойство» для конденсированных поли- и монокисперсных систем.

Заключение

Диссертационная работа Некрасовой Ольги Константиновны на тему: «Эффективность низкомолекулярных соединений в качестве диспергаторов для жаростойких и огнеупорных бетонов», представленная на соискание ученой степени по специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, по актуальности темы, научной новизне и практической значимости представляет собой завершенное исследование, соответствующее требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в редакции от 26.09.2022) и является научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные технические, технологические решения и разработки, имеющие существенное значение для развития страны, а именно, подобраны эффективные диспергирующие добавки для бесцементных композиций на основе коллоидного диоксида кремния позволяющие регулировать подвижность бетонного раствора, разработаны составы бесцементных огнеупорных бетонов с высокими эксплуатационными характеристиками для применения в качестве рабочего слоя в различных

тепловых агрегатах (крышки промковшей, ковши для чугуна, защитная амбразура горелок, футеровка печных вагонеток, горячий ремонт печей), а ее автор Некрасова Ольга Константиновна заслуживает присвоения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14. технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Диссертация и отзыв рассмотрены, а отзыв утвержден на совместном заседании кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов и кафедры химической технологии керамики и огнеупоров от 25 апреля 2023 г., протокол № 1

Отзыв подготовили:

Профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов, д.т.н. по специальности 05.17.11 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов,

профессор

телефон 8-915-405-09-32,

эл. почта ykriv@rambler.ru



Кривобородов Юрий Романович

профессор кафедры химической

технологии керамики и огнеупоров,

д.х.н. по специальности 05.17.11 Технология

силикатных и тугоплавких неметаллических материалов,

профессор

телефон 8-903-111-89-83,

эл. почта beliakov.a.v@muctr.ru



Беляков Алексей Васильевич

Подписи заверяю:

Ученый секретарь Ученого совета



Н.К. Калинина

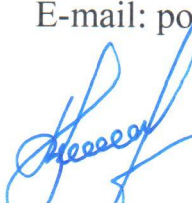
Сведения об организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»,

125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9

Телефон: +7 (499) 978-86-60

E-mail: pochta@muctr.ru



26.04.2023

С отзывом согласен
организации организации
И.И. Васильев ОК 20.05.2023