

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Деминой Анастасии Вадимовны на тему «Высокопрочные инъекционные цементные растворы с применением наноразмерного углерода», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.1.5. Строительные материалы и изделия

Диссертационная работа Деминой А.В. представляет комплекс исследований, направленных на повышение физико-механических характеристик инъекционных цементных растворов за счет введения наноразмерной добавки углерода, полученного из фторуглеродсодержащего отхода алюминиевого производства.

Диссертация содержит в полном объеме все разделы законченной научной работы: введение, состояние вопроса, характеристики применяемых материалов и методов исследований, научную и практическую части, заключение, список литературы, приложения, содержащие справки о внедрении разработок.

Для отзыва представлены следующие материалы: диссертация в объеме 147 страниц машинописного текста и автореферат объемом 24 страницы.

Актуальность темы.

В настоящее время при добыче полезных ископаемых и при строительстве объектов энергетической промышленности возникает проблема уплотнения усадочных швов, заделки трещин и пустот в грунтах, укрепления и повышения водонепроницаемости оснований, заполнения узких трещин в монолитных железобетонных конструкциях сооружений. Как известно, надежность, работоспособность и жесткость строительных конструкций и сооружений во многом зависят от качества исполнения инъекционных работ и применяемых материалов. Разработка строительных материалов со специальными свойствами диктуется необходимостью создания эффективных строительных материалов с высокими показателями строительно-технических свойств, работающих в условиях в том числе действия агрессивных сред.

За последние годы опубликовано немало работ, посвященных совершенствованию составов и технологий укрепления грунтов цементирующими составами, что позволяет значительно повысить технические характеристики укрепленных материалов. Часть работ направлена на решение вопросов повышения физико-механических свойств и долговечности цементных растворов и бетонов с использованием наноразмерных частиц углерода. Вместе с тем при значительном количестве, несомненно, важных публикаций и научных работ, посвященных созданию новых цементных растворов и бетонов, мало работ, направленных на создание условий для управления структурообразованием цементной матрицы с добавками углерода, структура, форма и размерность которых отлична от фуллеренов или углеродных нанотрубок. В связи с чем работа, направленная на

рассмотрение вопросов формирования и управления оптимальной структурой инъекционных цементных растворов для обеспечения высокой долговечности материала, является необходимой и актуальной.

Диссертационная работа Деминой Анастасии Вадимовны направлена на разработку научно-обоснованных составов и технологии приготовления высокопрочных инъекционных цементных растворов с применением наноразмерного углерода пластинчатой формы.

Таким образом, научная проблема, сформулированная в диссертации, является актуальной.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, обеспечена применением действующих государственных стандартов, современных методов исследований и обработки экспериментальных данных, использованием современного экспериментального оборудования, обеспечивающих достаточную точность полученных результатов, а также последующей апробацией результатов исследования.

В работе использовались высокоточные инструментальные методы исследований (электронная микроскопия, термогравиметрический анализ, рентгенофазовый анализ). Совокупность проведенных исследований в диссертационной работе Деминой А.В. позволяет подтвердить эффективность улучшения реологических и физико-механических свойств инъекционных цементных растворов, достигаемую за счет применения нанодисперсного углерода пластинчатой формы.

Выдвинутые научные положения, выводы и рекомендации обоснованы в достаточной степени с использованием теоретических и эмпирических методов исследования. Необходимые исследования проведены в полном объеме с достаточным обоснованием их выбора. Научные положения опираются на фундаментальные основы и представления строительного материаловедения и не противоречат результатам исследований других авторов.

Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Достоверность результатов работы определяется подтверждением полученных экспериментальных данных результатами опытно-промышленных испытаний, использованием современных методов исследований с применением поверенных приборов и аттестованного оборудования, апробированных методик измерения.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в следующем:

- установлено, что раннее структурообразование цементного камня в растворе с микродобавкой водоуглеродной суспензии, содержащей наноразмерные частицы углерода пластинчатой формы, обеспечивается за счет роста и утолщения игольчатых спиц-кристаллов гидросиликатов кальция на первичной стадии

гидратации цемента, которые предопределяют рост ранней прочности при изгибе за счет повышенного микроармирования цементного камня;

- доказано, что микродобавка водоуглеродной суспензии изменяет реологические свойства инъекционной растворной смеси. При введении водоуглеродной суспензии в систему «цемент–вода–песок» изменяется энергетический баланс на поверхности зерен цемента и соотношение между пленочной и свободной водой, повышается динамическое сопротивление, что компенсирует введение стабилизаторов, способствуя продвижению раствора по трубе;

- установлено, что введение микродобавки водоуглеродной суспензии изменяет кинетику набора прочности при изгибе в процессе гидратации и ускоряет процесс структурообразования инъекционного раствора. Прочность при изгибе возрастает в ранние сроки (3 суток) в образце с содержанием водоуглеродной суспензии 0,1 % на 51,4% (2,65 МПа) относительно контрольного образца, в возрасте 28 суток – на 24,0% (7,12 МПа). Наноразмерные частицы углерода выступают в качестве центров кристаллизации гидратов цемента, активизируя процесс формирования гидроалюминатных и гидросиликатных гелей, которые заполняют поры в цементной матрице.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы.

Теоретическая значимость работы заключается в следующем:

- расширены знания о формировании структуры цементного камня высокопрочных инъекционных растворов при участии наноразмерных частиц углерода пластинчатой формы;

- научно подтверждена возможность модификации цемента водоуглеродной суспензией, полученной из фторуглеродсодержащего отхода алюминиевой промышленности и содержащей наноразмерные частицы углерода;

- установлены теоретические закономерности между количеством наноразмерных частиц углерода пластинчатой формы и показателями строительно-технических свойств инъекционных растворов.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

- разработана технология получения добавки водоуглеродной суспензии из отхода алюминиевой промышленности в ходе комплексной переработки с утилизацией без остатка, состоящей на 99 % из углерода пластинчатой формы нано- и субмикронных размеров (75–200 нм);

- разработан состав и технология производства высокопрочного инъекционного раствора для заполнительной цементации скальных грунтов (коэффициент фильтрации ≥ 80 м/сут.) через инъекционные скважины малым диаметром и значительной длиной для повышения прочности и устойчивости с микродобавкой водоуглеродной суспензии в количестве 0,1 % от массы цемента, обеспечивающей его высокие эксплуатационные свойства.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из 5 глав, 12 основных выводов, списка литературы, включающего 135 наименований, содержит 147 страниц текста, 52 рисунка, 28 таблиц и 3 приложения.

Область исследования соответствует п.5, п.9 паспорта научной специальности 2.1.5. Строительные материалы и изделия.

Общая характеристика работы.

Во введении дано обоснование актуальности темы диссертационной работы, рассмотрены цель и задачи исследования, изложены научная новизна и значимость результатов работы.

В первой главе рассмотрены вопросы технологий уплотнения грунтов инъекционными методами, составов и применения инъекционных растворов в горнодобывающей, металлургической промышленности, энергетике. Проведенный автором анализ отечественных и зарубежных литературных источников доказывает необходимость повышения физико-механических характеристик и эксплуатационной надежности инъекционных растворов на основе цемента за счет использования нанодисперсных добавок. При этом определенную перспективу имеют технологии получения нанодисперсных добавок из отходов промышленного производства или как побочный продукт переработки различных видов сырья.

Проведенные ранее исследования в полной мере не учитывали влияние вида и особенностей состава нанодисперсных добавок на свойства инъекционных растворов, что могло существенно повлиять на их долговечность в процессе эксплуатации для закрепления грунтов. Автором сформулирована научная гипотеза о возможности получения цементных инъекционных растворов, обладающих повышенными эксплуатационными свойствами, за счет регулирования структуры и свойств микродобавкой водоуглеродной суспензии, содержащей наноразмерные частицы углерода пластинчатой формы.

На основании проведенного анализа сформулированы цели и задачи исследования.

Во второй главе приведены основные характеристики применяемых материалов и методов исследования. При проведении экспериментальных работ автором применены современное оборудование и методы исследования фазового состава, структуры и физико-механических характеристик цемента с добавкой водоуглеродной суспензии (ВУС) и цементного раствора на его основе. Приведены основные характеристики используемых сырьевых материалов.

В третьей главе приведена методика получения водоуглеродной суспензии, исследование ее свойств и оценка влияния добавки на процессы гидратации цементной системы. Определены основные характеристики, состав фторуглеродсодержащего отхода алюминиевой промышленности и выполнена оценка его пригодности для получения нанодисперсных добавок. Приведены

особенности структуры углерода в составе ВУС, представлена статистическая оценка стабильности получения ВУС. Автором проведены исследования по установлению условий введения ВУС в цементную матрицу, по влиянию структурных характеристик наноразмерных пластин углерода на гидратационные процессы, структурообразование и физико-механические свойства цементного камня, а также обоснование возможности использования в качестве микродобавки или ее компонента для регулирования свойств цементных композиций. Проведенные исследования доказали эффективность модифицирования структуры цементного камня разработанной добавкой ВУС, содержащей наноразмерные частицы углерода в виде пластин.

В четвертой главе приведены результаты определения реологических и физико-механических свойств инъекционных цементных растворов с модифицирующей добавкой. Автором экспериментально подтверждена возможность использования ВУС с наноразмерными частицами углерода для корректировки смесей и для снижения расслоения, улучшения прокачиваемости, снижения седиментации и водоотделения растворной смеси. При разработке составов высокопрочного инъекционного раствора были использованы математические методы планирования эксперимента. По результатам математического моделирования получены регрессионные зависимости влияния компонентов на структуру и характеристики инъекционных растворов, с помощью которых разработан наиболее рациональный расход добавок для получения высокой подвижности для хорошей прокачиваемости растворов.

Доказано, что присутствие микродобавки водоуглеродной суспензии с наноразмерными частицами углерода пластинчатой формы в твердеющей цементной системе не только изменяет кинетику набора прочности в процессе гидратации, но и приводит к повышению прочности при изгибе инъекционного раствора.

В пятой главе приведено технико-экономическое обоснование предлагаемых решений. Выполненная автором опытно-промышленная апробация полностью подтверждает сформулированную в работе гипотезу об улучшении реологических, физико-механических и эксплуатационных свойствах инъекционных цементных растворов с добавкой ВУС.

В заключении диссертационной работы автор подводит итог диссертационного исследования с общими выводами.

По диссертации имеются следующие замечания и пожелания:

1. Согласно каким нормативным документам производился отбор фторуглеродсодержащего отхода алюминиевой промышленности, через какой временной промежуток, выбирались ли разные горизонты?

2. По данным РФА фторуглеродсодержащего отхода (табл. 3.1, стр. 53 диссертации) в его составе содержится 67,1% углерода в виде графита. Далее автором в результате физико-химических процессов получена ВУС, содержащая 99% углерода пластинчатой формы. При этом автор не приводит механизм

трансформации перехода графита в углерод пластинчатой формы. Если эта трансформация происходит, то к какой модификации углерода (или его аллотропной форме) можно отнести полученный углерод.

3. В диссертации указано (рис. 3.11, 3.12, стр. 62,63), что пластины углерода имеют нано- и субмикронные размеры с размером частиц, равным 75–200 нм. Было бы интересно определение размера частиц ВУС с использованием другого приборного обеспечения, например, с применением анализатора размеров частиц Zetasizer.

4. Учитывая, что фторсодержащие компоненты являются экологически небезопасными, особенно щелочесодержащие соединения, возникает вопрос: как влияют фторсодержащие компоненты отхода (криолит, хиолит) на свойства ВУС?

5. Автором в диссертации рассмотрен механизм действия нанодисперсной добавки углерода пластинчатой формы на процессы гидратации и твердения цементной фазы (стр. 77 диссертации), что позволило более точно объяснить изменение структуры и свойств модифицированных композитов. Отличается ли предполагаемый механизм действия добавки ВУС от механизма действия нанодисперсных добавок, например, фуллеренов или углеродных нанотрубок.

6. Соискателем в работе для подтверждения теоретических положений и результатов исследований используется рентгенофазовый анализ образцов, который проводился на дифрактометре D8 ADVANCE (фирмы Bruker) с дальнейшей обработкой результатов методом Ритвельда с использованием программы TOPAS 3. Технические возможности данного дифрактометра и программного обеспечения позволяет идентифицировать образование низкоосновных гидросиликатов кальция. В то время как результаты качественного рентгенофазового анализа образцов контрольного раствора и с микродобавкой ВУС 0,1 % (рисунки 3.29–3.32, стр. 84, 85 диссертации) не показывает наличие данных гидратных фаз. Какие гидросиликаты кальция по структуре имеют форму спиц-кристаллов, представленных на микрофотографиях затвердевшего цементного камня с микродобавкой ВУС?

Отмеченные замечания и вопросы не меняют положительного мнения о работе в целом.

Текст диссертации написан грамотным техническим языком. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Полученные в диссертации выводы обладают научной новизной, теоретической и практической ценностью.

Диссертация и автореферат соответствуют требованиям ГОСТ Р 7.0.11-2011.

Результаты диссертации докладывались на международных конференциях и симпозиумах.

Основные научные результаты работы представлены в достаточном объеме (12 работ), из которых в изданиях, рекомендованных ВАК – 4, в сборниках научных трудов, докладов на научно-технических конференциях и других

изданиях – 8. Разработаны технические условия на получение добавки ВУС. Это подтверждает личный вклад автора в решение научной задачи.

Заключение

Диссертация Деминой Анастасии Вадимовны на соискание ученой степени кандидата технических наук является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения получения модифицированных нанодобавками на основе углерода инъекционных цементных растворов, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие горнодобывающей отрасли страны.

Диссертация на тему «Высокопрочные инъекционные цементные растворы с применением наноразмерного углерода» отвечает требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842) для диссертаций, представленных на соискание ученой степени кандидата технических наук, а ее автор – **Демина Анастасия Вадимовна** - заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.1.5. Строительные материалы и изделия.

Официальный оппонент:

доктор технических наук
по специальности 05.23.05. Строительные материалы и изделия, профессор, профессор кафедры «Градостроительство» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет»

Урханова Лариса Алексеевна

«15» января 2025 г.

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет»

129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д.26.

Тел.: 8902168-51-68;

e-mail: urkhanova@mail.ru

Подпись профессора Урхановой Л.А. заверяю:

Начальник отдела

кадрового производства УРП

Пинегин А.В.

