

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Карпушина Сергея Николаевича «Разработка биоцидных цементов с активной минеральной добавкой и композитов на их основе», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

На отзыв представлены автореферат и диссертация, состоящая из введения, семи глав, заключения с итогами выполненного исследования, списка литературы, включающего 225 наименований, пяти приложений. Общий объём работы составляет 273 страницы машинописного текста, диссертация содержит 31 рисунок и 34 таблицы.

Актуальность темы диссертации

В условиях роста техногенного загрязнения окружающей среды, концентрации инфраструктуры городов с каждым годом растет ущерб от биокоррозии строительных материалов и конструкций. Поэтому получение экологичных малоэнергоемких и в тоже время долговечных строительных материалов, стойких к биологической коррозии, является одной из насущных проблем современного строительного материаловедения.

Диссертационная работа Карпушина Сергея Николаевича, посвященная разработке биоцидных цементов с активной минеральной добавкой, отличающихся высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами и относительно низкой себестоимостью, является, несомненно, актуальной и вносящей определенный вклад в решение указанной выше проблемы.

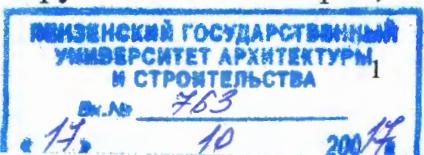
Об актуальности работы также свидетельствует выполнение диссертационного исследования в рамках двух научных грантов, выполненных на базе ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарева».

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

Выполненные автором исследования позволили получить новые виды биоцидных цементов с активной минеральной добавкой – золой-уносом, являющейся отходом промышленности.

В введении диссертационной работы обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, выделены полученные результаты, относящиеся к научной и практической значимости работы.

В первой главе диссертации приведен анализ экспериментальных и теоретических исследований отечественных и зарубежных авторов,



посвященных исследованию процессов структурообразования, получению и технологии цементных вяжущих и композитов на их основе. Показано влияние золы-уноса и других активных минеральных добавок на свойства бетонов. Приведены данные о долговечности цементных композитов в различных агрессивных средах, при этом значительное внимание уделено микробиологической коррозии строительных композитов, вызываемой действием бактерий и мицелиальных грибов, а также негативное воздействие микроорганизмов на экологическую ситуацию в зданиях и сооружениях. Описаны основные способы придания цементным композитам биоцидных свойств.

Во второй главе приведены цель и задачи исследований, подробно описаны применяемые материалы и методы исследований. В процессе проведения эксперимента и последующей обработки результатов в диссертации эффективно использованы методы калориметрии, ТА, РФА, способы оценки биологической и климатической стойкости цементных композитов в лабораторных и натурных условиях.

В третьей главе описана технология получения биоцидных цементов, приведены результаты исследования процессов структурообразования композитов в зависимости от количества и вида вводимого биоцидного препарата, а также установлено влияние биоцидных препаратов на изменение физико-механических свойств цементов, цементных паст и композитов, изучена коррозионная стойкость цементных композитов.

Установлено влияние биоцидных добавок и золы-уноса на плотность и прочность цементных композитов. Проведены испытания разработанных материалов в условиях воздействия химических агрессивных сред, в качестве которых рассматривались водопроводная вода, водные растворы кислот. Установлены количественные зависимости изменения прочности и массосодержания композитов на основе биоцидных цементов с активной минеральной добавкой в вышеуказанных средах и проведено сравнение показателей свойств с известными материалами, получаемыми на портландцементе и смешанном вяжущем. С помощью математических методов выполнено прогнозирование изменения свойств материалов в зависимости от рецептурных факторов.

В четвертой главе диссертации приведены результаты исследования стойкости биоцидных цементных композитов с активной минеральной добавкой в стандартной биологической среде и продуктах метаболизма мицелиальных грибов и бактерий. Установлено, что композиты на основе портландцемента без биоцидной добавки при испытании в стандартной биологической среде обрастают микроорганизмами, т.е. являются нефункциональными. Введение биоцидных добавок в составы композитов,

изготовленных на портландцементах и портландцементах с активной минеральной добавкой, позволяет получить фунгицидный эффект.

В результате проведенных исследований по выявлению кинетических зависимостей стойкости композитов на основе биоцидных цементов в модельных агрессивных средах мицелиальных грибов и бактерий (состоящих из комбинации лимонной и щавелевой кислот, перекиси водорода с концентрацией до 5 %; серной и азотной кислот, амиака с концентрацией до 2 % соответственно) установлено, что практически все композиты на разработанных составах при широком варьировании содержания составляющих компонентов не уступают по долговечности композитам на рядовом цементе, а в большинстве случаев оказались более стойкими.

Автором получены математические модели, отражающие зависимости физико-механических и технологических характеристик композитов на основе биоцидных цементов от рецептурно-технологических факторов. На основании моделей определены оптимальные составы биоцидных цементов. К сожалению, в тексте диссертации не нашла отражение проверка адекватности многофакторных моделей и значимости коэффициентов регрессии, что не позволило выявить незначимые рецептурно-технологические факторы и упростить модели, а также сам процесс их оптимизации. В то же время, полученные данные непротиворечивы и согласуются с закономерностями проявления физико-химических и микробиологических свойств данных дисперсных систем.

В пятой главе приводятся результаты испытаний по установлению видового состава микроорганизмов, контактирующих поверхность образцов цементных композитов, выдержаных на открытой площадке и под навесом на Черноморском побережье и в условиях переменного климата Ленинградской области, а также после старения в морской и грунтовой воде. Результаты исследований цементных композитов, модифицированных добавкой сернокислого натрия, после старения в морской воде и вынесенных на открытую площадку, показали преобладание среди контаминантов грибов родов *Alternaria*, *Cladosporium*, *Fusarium*, *Aspergillus*. С поверхности композитов на биоцидных цементах после трех месяцев испытаний в морской воде было выделено наименьшее количество видов мицелиальных грибов, а с поверхности композитов на биоцидном цементе состава 100 мас. ч. клинкера, 6 мас. ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 7 мас. ч. Na_2SO_4 , 10 мас. ч. золы-уноса, ни одного вида мицелиальных грибов выявлено не было.

Результаты исследований видового состава микробиоты, контактирующей поверхность цементных композитов с добавкой фтористого натрия, после четырех месяцев старения в морской воде и вынесенных на

открытую площадку, показали, что среди грибов, контактирующих с данными образцами, наиболее часто встречаются микромицеты родов *Alternaria*, *Cladosporium*, *Fusarium*, *Penicillium*. Установлено, что с поверхности композитов на биоцидных цементах после четырех месяцев испытаний в грунтовой воде было выделено наименьшее количество видов мицелиальных грибов.

В шестой главе установлена стойкость композитов на основе биоцидного портландцемента с активной минеральной добавкой после старения в морской воде, при выдерживании в условиях переменной влажности и жаркого климата Черноморского побережья (г. Новороссийск), а также в условиях воздействия умеренного климата и грунтовой воды Ленинградской области.

В результате проведенных исследований можно сделать вывод о том, что введение в состав цемента активной минеральной добавки в пределах 10,0–20,0 мас. ч. на 100 мас. ч. цемента способствует повышению стойкости композитов. Совместное использование активных минеральных добавок и биоцидных добавок (NaF , Na_2SO_4) в большей степени способствует увеличению стойкости композитов при эксплуатации в условиях климата Черноморского побережья и Ленинградской области.

В седьмой главе методом многопараметрической оптимизации автором подобраны рациональные составы цементных композитов, исходя из показателей биостойкости, прочности при сжатии и изгибе.

Весьма важным, является то, что разработанные автором биоцидные цементы показали свою экономическую эффективность, что открывает перспективы для их широкого применения на практике.

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

Научная новизна диссертационной работы Карпушина С.Н. заключается в том, что теоретически обоснована возможность получения биоцидных цементов, обеспечивающих повышенную биостойкость композитов на их основе. Получены математические модели, позволяющие прогнозировать технологические свойства композиций на основе биоцидных цементов от содержания биоцидных добавок и золы-уноса и основные закономерности их влияния на процессы структурообразования и твердения цементных систем.

Получены зависимости взаимосвязи величин прочности и долговечности материалов на основе биоцидных цементов с активной минеральной добавкой с характеристиками их твердой фазы и порового пространства, а также поведения композитов на основе разработанных цементов в стандартных средах мицелиальных грибов и продуктах их метаболизма, химических агрессивных средах.

Установлены особенности изменения свойств композитов при выдерживании в условиях теплого и умеренного климата, выявлена высокая стойкость материалов на основе разработанных цементов в средах, усиливающих биодеструкцию материалов.

Достоверность положений, выводов и рекомендаций в диссертационной работе Карпушина С.Н. обеспечена исследованиями, проводимыми с применением современных инструментальных средств и методов измерений, достаточным объемом экспериментальных данных и технически грамотной обработкой результатов исследований. Достоверность и новизна выводов и рекомендаций, кроме того, подтверждается промышленной апробацией результатов исследований и защитой последних двумя патентами РФ на изобретения.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в том, что, основываясь на теоретических представлениях и практических результатах, она способствует созданию предпосылок для получения биоцидных цементов с активной минеральной добавкой, отличающихся высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами и относительно низкой себестоимостью.

С помощью современных биотехнологических приемов и методов автором предложено повышение биологической стойкости бетонов и других цементных композитов путем использования для их изготовления разработанных биоцидных цементов с активной минеральной добавкой. При этом разработана технология получения биоцидных цементов с активной минеральной добавкой, удовлетворяющих нормативным требованиям, способом совместного измельчения и смешивания порошков портландцементного клинкера, двуводного гипса и биоцидных добавок (сернокислого натрия, фтористого натрия) и активной минеральной добавки (золы-уноса).

По материалам работы подготовлено и опубликовано 23 работы, из них 5 – в центральных рецензируемых и зарубежных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ.

Результаты исследований прошли промышленную апробацию.

Соискателем предпринята попытка оценки экономического эффекта от использования биоцидных цементов при изготовлении штукатурного покрытия стен, которая показала их конкурентоспособность в сравнении с аналогами. При этом остался неохарактеризованным экологический эффект от применения этих цементов, который, несомненно, придал бы дополнительную значимость данной работе.

Диссертационная работа является завершенной и содержит все основные разделы. Автореферат диссертации полностью отражает её основное содержание.

Замечания по диссертационной работе и автореферату:

1. В автореферате почему-то не нашли отражение основные графики зависимостей, которые в большом количестве присутствуют в диссертации, и которые более сжато и емко отражают результаты исследований, чем их словесное и табличное описание.

2. В диссертации приведены кинетические зависимости изменения свойств материалов в возрасте до 28 суток, в то же время интерес представляют данные по исследуемым свойствам композитов с более длительным сроком твердения.

3. В работе большой упор делается на исследование стойкости композитов на биоцидных цементах в условиях агрессивных сред производственных зданий, климатической стойкости в условиях переменной влажности морского побережья и умеренного климата, но отсутствует данные по определению морозостойкости данных композитов.

4. В работе отсутствуют сведения о влиянии используемых биоцидных препаратов на длительную прочность бетонов.

5. Было бы целесообразно в будущем провести исследования не только прочностных, но и других свойств цементных композитов на основе биоцидных цементов, например, усадки, истираемости и других. Это позволит полнее оценить эффективность применения разработанных цементов.

Отмеченные замечания не снижают общей положительной оценки диссертации.

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

Диссертация Карпушина Сергея Николаевича «Разработка биоцидных цементов с активной минеральной добавкой и композитов на их основе» удовлетворяет требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение актуальной научной задачи по созданию широкой номенклатуры эффективных биоцидных композиционных материалов на основе цементных вяжущих, имеющее значение для развития строительного материаловедения и строительной отрасли в целом.

Диссертация написана грамотным техническим языком. Положения, выводы и рекомендации подтверждены результатами исследований. Диссертация имеет научную и практическую ценность. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Диссертационное исследование соответствует формуле специальности 05.23.05 – Строительные материалы и изделия, и пунктам области исследования: п.1. Разработка теоретических основ получения различных строительных материалов с заданным комплексом эксплуатационных свойств; п.7. Разработка составов и принципов производства эффективных строительных материалов с использованием местного сырья и отходов промышленности. Выводы диссертационного исследования соответствуют целям и задачам работы, подкреплены экспериментальными данными и полностью отражены в печатных работах автора.

Диссертационная работа Карпушина Сергея Николаевича «Разработка биоцидных цементов с активной минеральной добавкой и композитов на их основе» по критериям актуальности, научной новизны, практической значимости, обоснованности и достоверности выводов, степени опубликования результатов исследований, их апробации, методологического уровня, редакционной подготовки рукописи удовлетворяет требованиям соответствующих нормативных документов, а автор работы Карпушин Сергей Николаевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05 – Строительные материалы и изделия.

Официальный оппонент:

Доктор технических наук
по специальности 05.23.05 – Строительные
материалы и изделия, профессор,
заведующий кафедрой «Производство
строительных изделий и конструкций»

Белов
– Владимир
Владимирович

28.09.2017 года

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Тверской государственный технический университет»
170026, г. Тверь, наб. Аф. Никитина, д. 22
Тел.: (4822) 782269

E-mail: vladim-bel@yandex.ru

Согласовано 24.10.2017



13.10.
Ю
ИГО
РА
КОМПАНИЯ