

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора технических наук, профессора кафедры строительных материалов Южно-Уральского государственного университета Крамар Людмилы Яковлевны на диссертационную работу

Пономаренко Александра Анатольевича

на тему «*Технология кондиционирования и применение фторангидрита в составе цементов общестроительного назначения*», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук в диссертационный совет Д 212.285.09 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Для отзыва были представлены:

- текст диссертации в объеме 168 страниц;
- автореферат объемом 22 страницы;
- отгиски публикаций соискателя в количестве 4.

Изучение и анализ этих материалов показали следующее.

1. Актуальность работы

Основной задачей современного производства строительных материалов является повышение их эффективности при минимальных материальных и энергетических затратах, а также за счет использования побочных продуктов промышленности, предполагающих решение экологических проблем в регионах. Внедрение в производство цемента, для регулирования сроков схватывания, отходов химических производств, так называемых техногипсов, вместо природного гипса или гипсоангидритового камня, является весьма актуальной современной задачей. Тем более, что на Северном Урале предприятиями по производству фтороводорода и плавиковой кислоты из флюоритового концентрата накапливается значительное количество фторангидрита, складываемого в отвалах и загрязняющего окружающую среду.

Внедрение фторангидрита в строительной отрасли сопряжено с определенными трудностями, самое главное для его безопасного хранения и использования в производстве строительных материалов и цемента необходимо проводить обязательное кондиционирование. При этом желательно, чтобы разрабатываемый материал на основе фторангидрита был конкурентно способным в сравнении с применяемым природным сырьем. Для решения этой проблемы необходимы эффективные разработки технологий кондиционирования фторангидрита и их внедрения в производство цемента.

Диссертационная работа соискателя Пономаренко Александра Анатольевича посвящена разработке энергосберегающей технологии кондиционирования фторангидрита, для использования его в производстве общестроительных цементов с целью регулирования сроков схватывания.

2. Научная новизна работы, достоверность и обоснованность основных выводов

К основным научным результатам, полученным соискателем, можно отнести следующее:

1. Предложены принципы эффективного способа нейтрализации серной кислоты и других агрессивных составляющих фторангидрита, заключающиеся в создании необходимой дисперсности, коэффициента качества применяемых для нейтрализации добавок и энталпии образующихся минералов, при этом установлено, что новые соединения являются центрами кристаллизации двухводного гипса при твердении нейтрализованного ангидрита. Доказано, что для нейтрализации фторангидрита наиболее эффективны сталерафинировочный и феррохромовый саморассыпающиеся шлаки.

2. Выявлено, что для нейтрализации фторангидрита, минеральные добавки с размерами частиц менее 80 мкм необходимо вводить в стехиометрическом количестве по отношению к содержанию во фторангидрите серной кислоты. При этом нейтрализация кис-

слоты протекает в две стадии, в смешанной кинетической и диффузионной областях, а скорость нейтрализации кислоты в диффузионной области происходит значительно быстрее, чем в кинетической.

3. Установлен механизм кондиционирования отхода фторангидрита, заключающийся в нейтрализации серной кислоты при опудривании фторангидрита сталерафинировочным шлаком, рассчитаны коэффициенты массопереноса кислоты ($3,28 \dots 3,2 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$) и оценено влияние на него температуры, величины и характера пористости применяемых гранул.

4. Выявлен механизм упрочнения цементного камня, содержащего гранулированный гипсоангидрит, заключающийся в активизации гидролиза ангидрита и выделении в жидкую фазу цементного теста повышенного количества ионов кальция, ускоряющих образование в камне гидросиликатов и гидроалюминатов кальция.

Достоверность научных результатов и выводов подтверждается: значительным объемом проведенных исследований; изучением влияния на исследуемые превращения различных добавок; проведением термодинамических расчетов скоростей нейтрализации серной кислоты во фторангидрите при использовании добавок интенсификаторов нейтрализации; применением гостированных методов и современных методик химических и физико-химических методов исследования с применением ДТА, РФА и электронной микроскопии. Подтверждают достоверность полученных результатов исследования опробование энерго-сберегающей технологии кондиционирования фторангидрита на ОАО «Полевской криолитовый завод» с использованием саморассыпающегося сталерафинировочного шлака ОАО «Северский трубный завод», а также качество полученной партии цемента на ЗАО «Невьянский цементник».

3. Практическое значение результатов исследований

Соискателем теоретически обосновывается и экспериментально подтверждается энергосберегающая технология кондиционирования фторангидрита для дальнейшего его использования в цементной промышленности и в строительстве.

Создана технология превращения фторангидрита, являющегося попутным продуктом на ОАО «Полевской криолитовый завод», в безопасный гранулированный гипсоангидрит 1-го сорта. Безопасность полученного продукта подтверждена актами ФГУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии по Свердловской области» и соответствием требованиям ГОСТ 4013-82 «Камень гипсовый и гипсоангидритовый для производства вяжущих материалов. Технические условия».

Для ОАО «Полевской криолитовый завод» дополнительно создан «Технологический регламент» на выпуск опытной партии гранулированного гипсоангидрита. Полученный продукт прошел апробацию в производстве общестроительных цементов на ЗАО «Невьянский цементник». Проведенными исследованиями показано, что при использовании гранулированного гипсоангидрита в качестве сульфатсодержащей добавки улучшается помол клинкера, а получаемые общестроительные цементы имеют пониженное водоотделение, способствует увеличению прочности цементного камня, а бетоны на этих цементах имеют повышенную морозостойкость.

Разработаны рекомендации по атмосферному экологически безопасному складированию гранулированного гипсоангидрита из фторангидрита, на открытых площадках криолитовых и цементных заводов.

Практическая значимость работы подтверждена соответствующими актами внедрения результатов работы в производстве (Приложения А, Б, В, Г, Д).

4. Общая характеристика работы и рекомендации по использованию результатов и выводов

В рассматриваемой работе развивается направление по разработке и применению новых эффективных технологий в строительной индустрии, в частности в производстве цементов с использованием техногенного сырья, побочного продукта производства фтороводорода и плавиковой кислоты из флюоритового концентрата – фторангидрита, одной из разновидностей техногипсов. Новым в работе является применение для кондиционирования фторан-

гидрита метода опудривания саморассыпающимися сталерафинировочными и феррохромовыми шлаками и получение экологически чистого и пригодного для использования в качестве сульфатной добавки 1-го сорта, соответственно ГОСТ 4013-82, гранулированного гипсоангидрита в производстве цемента общестроительного назначения. Расчетный годовой экономический эффект от внедрения гранулированного гипсоангидрита для ЗАО «Невьянский цементник» составит более 18 млн. рублей. Внедрение разработанной технологии кондиционирования фторангидрида позволит не только утилизировать техногенные отходы, но и решить экологические проблемы региона.

Таким образом, теоретические и экспериментальные результаты диссертации рекомендуются к широкому внедрению на предприятиях химической и цементной промышленности, а также для использования в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров по направлениям «Химическая технология» и «Строительство».

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, основных выводов, библиографического списка из 183 наименований и 5 приложений. Работа изложена на 168 страницах компьютерной верстки, включая 46 рис. и 34 таблицы.

Во введении соискателем обоснована актуальность выбранной темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость и сведения об апробации работы.

Первая глава. Рассмотрены физико-химические основы образования фторангидрита в производстве фтороводорода. Дана оценка химического состава и свойств фторангидридных отходов. Проведен обзор существующих способов кондиционирования отходов фторангидрита, дана оценка их эффективности, определены достоинства и недостатки «мокрого», «сухого» способов нейтрализации фторангидрита и термических способов. Наиболее перспективными приняты способы обработки отходов фторангидрита термическим способом с применением тонкодисперсных порошков. С этой целью рассмотрены способы нейтрализации тонкодисперсными порошками разного происхождения, наибольший интерес привлекли к себе отходы производств, содержащие активные CaO и Al₂O₃. После исследования сырьевой базы отходов, их свойств и способов кондиционирования промышленных отходов фторангидрита, автором предложена классификация способов нейтрализации фторангидрита по основным признакам: способам проведения процессов, виду сырьевых активирующих добавок и аппаратному оформлению основных стадий процесса. Рассмотрены области применения фторангидрита в промышленности строительных материалов и определено наиболее перспективным его использование в производстве общестроительного цемента, особенно на северном Урале и Сибири.

Вторая глава содержит характеристики используемых в рамках работы сырьевых материалов и методов исследования, применяемых соискателем при проведении предварительных работ.

Третья глава. Основываясь на термодинамическом подходе процесса нейтрализации фторангидрита, в работе был применен способ его механохимической активации с применением минеральных добавок различного состава и происхождения, способных нейтрализовать серную кислоту, активный фтор, которые могут быть центрами кристаллизации для новообразований. Были исследованы эффективность способа нейтрализации серной кислоты в фторангидрите и качество продукта, полученного методом совместного помола фторангидрита и нейтрализующей добавки, простым смешиванием и опудриванием. В результате проведенных исследований, установлено, что обработка гранулированного фторангидрита при выходе из печи саморассыпающимися сталеплавильными шлаками, предпочтительно сталерафинировочным, позволяет по истечении 60 минут снизить содержание серной кислоты до 1 % и менее, а через 12 часов выдержки фторангидридных гранул в воздушно-

влажностных условиях, содержание серной кислоты в фторангидрите не превышает 0,33%, при этом количество образующегося двуводного гипса составляет более 45 %.

Четвертая глава. Разработана энергосберегающая технология кондиционирования многотонажного отхода фтороводородного производства с использованием побочного продукта металлургии – сталерафинировочного шлака внепечной обработки стали на ОАО «СТЗ». Полученный материал относится, согласно ГОСТ 4013-82, к 1 сорту и пригоден для использования в производстве портландцемента. Применение полученного гранулированного гипсоангидрита, на примере ЗАО «Невьянский цементник», может обеспечить экономию более 18 мил. рубл. в год.

Пятая глава посвящена изучению влияния полученного гранулированного гипсоангидрита на свойства портландцемента и тяжелого бетона. Установлено, что введение в клинкер гранулированного гипсоангидрита способствует некоторому увеличению его способности к размолу, повышению на 1,0...2,6 % водопотребности и начала схватывания и замедлению набора ранней прочности. Тяжелые бетоны классов по прочности при сжатии В15...В40, полученные на цементах с использованием вместо природного гипсоангидритового камня, гранулированного гипсоангидрита, имеют в марочном возрасте некоторое увеличение прочности и морозостойкости.

5. Основные вопросы и замечания по содержанию работы

1. Можно ли применить выводы и рекомендации, разработанные автором диссертации, на примере фторангидрита ОАО «Полевской криолитовый завод» для переработки техногенного ангидрита других предприятий?

2. Чем обусловлено твердение фторангидрита, содержащего 4,2 % серной кислоты и 30 % кислой золы-уноса, и можно ли использовать эту его способность в производстве строительных изделий?

3. Из диссертации и автореферата не ясно, как влияет добавление в портландцемент гранулированного гипсоангидрита на долговечность тяжелого бетона?

4. В табл. 5.6 на 126 стр. диссертации и в табл. 6 автореферата даны результаты испытания морозостойкости исследуемых бетонов. Каким методом проводили испытания? Какая получена морозостойкость бетонов F₁ или F₂, согласно новому ГОСТ 10060 -2014?

5. В автореферате на рис. 1 и рис. 3 рентгенограмм смеси фторангидрита со шлаком и нейтрализованного фторангидрита изображены, по какому-то недоразумению, в зеркальном отражении относительно углов, в интервале которых производилась их съемка.

6. В диссертации присутствуют также некоторые редакционные неточности.

Указанные замечания являются не существенными и не снижают в целом достаточно высокий уровень и положительную оценку диссертации, представленной на отзыв.

Несмотря на имеющиеся замечания, в целом диссертация написана грамотно и оформлена в соответствии с требованиями ГОСТ Р 7.0.11–2011. Она содержит достаточное количество теоретических и экспериментальных данных, позволивших решить поставленные в работе задачи. Выводы приводятся, как по главам диссертации, так и по всей диссертационной работе.

Основные положения диссертации опубликованы в 14 работах, в том числе 2 из них в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, и патенте на изобретение. Результаты работы были представлены А.А. Пономаренко и обсуждались на международных и всероссийских научно-технических конференциях. Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают основное содержание диссертации.

Работа по своему содержанию соответствует специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Заключение. Считаю, что диссертационная работа Пономаренко Александра Анатольевича «Технология кондиционирования и применение фторангидрита в составе цементов общестроительного назначения» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, удовлетворяет требованиям «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённом постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (раздел II, п. 9-14), в ней изложены новые научно-технические и технологические решения, направленные на снижение себестоимости фторсодержащей продукции, расширение сырьевой базы цементной промышленности и улучшение экологической обстановки в местах концентрации химических и металлургических предприятий, что вносит значительный вклад в развитие экономики страны. Таким образом, автор диссертации заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Официальный оппонент:

Доктор техн. наук по специальности
05.23.05 – Строительные материалы и изделия,
профессор, профессор кафедры «Строительные
материалы»

Л.Я. Крамар

Крамар Людмила Яковлевна
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский университет).
454080 г. Челябинск, пр.Ленина 74. Тел. 8(351) 267-94-72
E-mail: kramar-l@mail.ru

30.03.2015 г.

Подпись и реквизиты профессора Крамар Л
Ученый секретарь Ученого Совета
ФГБОУ ВПО ЮрГУ



[Handwritten signature]

Л.Ф. Иванова