

ЗРАСРБ-Бр № ССМР-1184 от 05 февруари 2018 г.



РЕЦЕНЗИЯ

На дисертационния труд на професор д-р Вили Лилков на тема: „Хидратация на цименти с минерални добавки и структура на втвърдените циментови пасти“

Рецензент: професор дтн Александър С. Ленчев

През последните 10 – 15 години продължават изследванията върху използването на различни по вид и състав минерални добавки в циментови разтвори и бетони с цел подобряване на техните технически и физикохимични свойства. Вниманието е съсредоточено предимно върху представители на изкуствените пулолани, поради тяхната по-висока активност и способността им да придават някои специални свойства на циментовите разтвори и бетоните. Наред с това се появиха и редица изследвания на комбинации от две или повече активни минерални добавки, както и на опити за разработване и прилагане на нови такива. Предложението ми за рецензиране дисертационен труд на професор доктор Вили Лилков е посветен на решаване на задачи, които са част от този актуален проблем.

В дисертационния труд и публикациите, включени в него, са изучени хидратацията на цименти с минерални добавки, свойствата и структурата на втвърдени циментови пасти, и трансформацията във времето на получените хидратни продукти. Изследванията на автора върху тези системи са насочени към намиране на най-благоприятни състави и условия за ефективно използване на такива цименти за различни цели при геологическите проучвания и при добива на твърди горива, нефт и газ. Резултатите от проведените през годините изследвания са разпределени в 7 глави, увод и обобщение на научните приноси. Отделните глави са съпроводени от изчерпателен обзор и критично проведен анализ на научната литература. Целта на труда е обоснована и формулирана ясно.

В експерименталната част е използван широк набор от методи, като основно място сред тях заемат съвременните инструментални методи за изследване и анализ. Чрез този подход при решаването на конкретните задачи, в дисертацията се избягват ограниченията, които имат отделните методи при самостоятелното им прилагане. По този начин резултатите взаимно се допълват и това е позволило да се постигне по-пълно и задълбочено изучаване на свойствата на изследваните системи, както и на скоростта и механизма на противящите реакции и процеси.

В развитието на тази група методи се наблюдава непрекъсната тенденция на усъвършенстване на техниката, което дава възможност за повишаване прецизността на определенията. Паралелно с това се създават и използват нови методи, които разширяват обхвата на експериментите. Това е характерно, например, за развитието на техниката за качествен и количествен рентгенов анализ, за разширението на дериватографските методи с мас-спектрален анализ за регистриране на газове, за метода на позитронна спектроскопия, и др. Тези възможности са използвани в дисертацията в максимална степен, съобразно с наличната техника в нашата страна по времето, когато са провеждани

изследванията. В редица случаи е създавана собствена апаратура и/или разработвана методика за решаване на конкретни изследователски задачи, както това се вижда при изследване на синерезиса, микроскопския анализ, разработване на методиките за определяне на гелните пори и на зърнометрията на циментови суспензии по време на хидратация.

Комплексното изследване с широк набор от методи има и специфично значение, когато се прилага за цименти и техни продукти. Причината е, че тези системи са много сложни във физично и химично отношение. Това обикновено затруднява определянето на фазовия състав и проследяването на участието и хода на отделните реакции в процеса на втвърдяване и след това. Тези проблемни въпроси обикновено се решават на базата на обстойно и качествено проведени експерименти. От експерименталната част на дисертацията се вижда, че с използвания от автора подход е получена много богата и детайлна научна информация, довела до доказването на нови научни факти и закономерности за изучаваните системи.

Прецизно са определени и пулкановите свойства на използваните минерални добавки с химичния метод на Фратини (съгласно БДС EN 196-5) и на Показателя за Активност, за охарактеризиране приноса на добавките при приготвяне на циментови разтвори и бетони. Сред голямото разнообразие от методи за определяне на пулкановите свойства на минерални добавки, в дискусията напоследък около тяхното приложение се дава предимство именно на тези два метода.

Формулираните научни приноси обобщават и отразяват правилно постиженията на професор Лилков. Изследванията, включени в дисертацията, са тематично свързани и могат да се групират, както следва:

1. Разработени са нови състави на тампонажни цименти, олекотени с пепелни микросфери от ТЕЦ „Бобов дол“. Определени са техните физико-механични свойства, в т.ч. на олекотяващ ефект, якостни характеристики, водопотребност, газо- и водопроницаемост, сцепление с и без разширяваща добавка „Булекса“, и др. Изяснено е влиянието на температури на втвърдяване 20°C и 75°C върху процесите, протичащи при хидратация на олекотените цименти и структурните характеристики на продукта. Установено е, че при добавяне на микросилициев прах към смесите на цимент с пепелни микросфери се подобряват физико-механичните свойства на олекотените цименти, и това се дължи на по-интензивното протичане на пулкановите реакции на пепелните микросфери и микросилициевия прах с варта, освободена при хидратацията и на процеса на карбонизация в циментните пасти. Намерени са количествени съотношения на добавките и цимента, при които тези свойства имат оптimalни стойности;
2. Изучени са хидратацията, свойствата и структурните характеристики на циментови пасти, съдържащи като минерални добавки пепел от ТЕЦ, микросилициев прах и композицията Пуцолит:

- a. Установено е, че съставите с пулолит, като съчетават значителна част от свойствата на съставящите го микросилициевия прах и пепел от ТЕЦ, имат висока пулоланова активност, близка до тази на микросилициевия прах, и това води до увеличаване количеството на хидратните продукти и намаляване това на калциевия хидроксид по време на ранната хидратация. Предложен е и е обоснован механизъм за обясняване на високата химична активност на пулолита: той се основава на експериментално установеното и надлежно илюстрирано образуване на устойчиви комплекси на частиците на микросилициевия прах, пепелта и цимента, върху които хидратните продукти се отлагат с понижено дифузионно съпротивление и така се създават по-благоприятни условия за пренос на реагентите към реакционните повърхности, и в крайна сметка се стига до ускоряване на процеса.
- b. С помощта на получени обширни експериментални данни е охарактеризирана степента на протичането на основните групи реакции в циментови пасти под комбинираното действие на добавките от пепел от ТЕЦ, микросилициев прах и пулолит, при съхраняване под вода за различни времена, от 48 дни до 4 години. Доказано е, че през този период процесите протичат по-бавно и са свързани предимно с преструктурирането на различните групи хидратни продукти, образуването на няколко кристални модификации на калциев карбонат и полимеризация на хидросиликатите. Установено е количествено влиянието на добавките върху тези процеси.
- c. С микроскопски и лазерно-гранулометричен анализ на суспензии на цимент и на цименти с добавки на микросилициев прах, пепел от ТЕЦ „Бобов дол“ и Пулолит са установени измененията на зърнометрията и формата на частиците вследствие разтварянето, агрегирането и отлагането на продуктите по време на хидратация. Изучено е влиянието на добавките върху тези параметри. Проведен е анализ на резултатите, получени от микроскопския и лазерно-гранулометричния метод, и въз основа на него е направена обосновка за границите на приложимост на всеки от двата метода при изучаване на процесите в циментови суспензии.

Приведените свойства на пулолита, който е българско изобретение, са от значение за ефективното му използване като активна минерална добавка в практиката. Това е важно и поради факта, че пулолитът притежава и технологични предимства пред микросилициевия прах и пепелта от ТЕЦ. Най-вероятно поради тези причини изучаването на неговото поведение е застъпено и в други дялове на дисертацията.

3. Проведени са изследвания на цименти, съдържащи минерални добавки от микросилициев прах и пепел от ТЕЦ, които включват:
- a. Изследване на явлението синерезис по време на хидратация на циментови пасти и установяване влиянието на пепелта от ТЕЦ и микросилициевия прах върху здравината на контактната зона на пастите с различни по вид минерални и керамични държатели. Получени са по-добри резултати (по-ниски степени на синерезис) за пастите с добавки на пепел от ТЕЦ и микросилициев прах в сравнение с пастите само от цимент. Установени са оптималните количества на добавките.

- b. Изучаване разпределението на желязото във фазите на два вида цимент и в циментови пасти с минерални добавки по време на втвърдяването им, за период до 48 дни. Изследванията са проведени с Мъосбауеров спектрален анализ, който се отличава с по-висока чувствителност и селективност в сравнение с обикновено прилаганите за такива цели други инструментални методи. Частично са използвани и химични методи. Получени са данни за валентното състояние на желязото в изходните цименти, с които се коригират резултатите от по-стари изследвания. Представени са нови данни за влиянието на добавките от микросилициев прах и пепел от ТЕЦ върху кристалографските позиции на желязото и преразпределението му в продуктите на ранната хидратация, както и за специфичното влияние, което двата пулолана оказват върху кинетиката на фазообразуване през този период.
4. Изучена е хидратацията на цименти с добавка на естествени пулолани от групата на зеолитите (български и чуждестранни), както и с комбинация на зеолити с пулолит. Изследванията са насочени към получаване на състави на цименти с подобрени физикомеханични показатели на основата на комбинирани минерални добавки от посочените видове. Намерено е, че добавянето в циментови пасти на клиноптилолит от находище „Бели пласт“ и пулолит, в съотношение 1:1 и при степени на заместване на цимента общо 10 мас. %, компенсира негативното въздействие на самостоятелно добавения клиноптилолит по отношение на якостни характеристики, топлоотделение, водопроницаемост.
5. Изучена е карбонизацията във въздушна среда на циментови пасти и на такива с активни минерални добавки от клиноптилолит, микросилициев прах и комбинация от двата пулолана. Установено е, че в реални условия карбонизацията на повърхността на пастите през първите 24 часа се извършва директно между Ca-йони и CO₂ в разтвора, без да се образуват портландит и етрингит. Показано е, че кинетичните криви са със стъпаловиден ход, като количеството на калцита в чистата циментова паста е най-високо и се понижава в пастите с минерални добавки. Карбонизацията в обема на циментовите пасти противача нормално, с образуване на портландит, етрингит, калцит и калциеви хидросиликати.
6. Проведени са изследвания върху реологията на циментови разтвори и устойчиви суспензии, с оглед използването им в комбинация с отпадъчни материали за запълване на стари галерии от въгледобива. Установено е, че пепелта от ТЕЦ променя вискозитета на суспензиите слабо, микросилициевият по-значително, докато пулолитът дава възможност за оптимално използване качествата на микросилициевия прах и пепелта за получаването на стабилни суспензии и постигане на добра обработваемост на смесите.
7. Проследено е влиянието на циклично термично въздействие върху хидратните продукти в циментови пасти, пригответи с клинкерен цимент - самостоятелно и в комбинация с микросилициев прах, със шлаков цимент и със цимент за аварийни

ремонти Alispid. Експериментите са проведени при различни температурни режими на втвърдяване: температура 20°C, „нагряване-охлаждане“ при 50°C и 20°C; „замразяване-размразяване“ при -5°C и 20°C. Установено е влиянието на термичното въздействие върху вида и количеството на различните групи хидратни продукти, устойчивостта и структурните характеристики на изследваните цименти.

8. С помощта на позитронна спектроскопия са определени обемните части на микропорите със средни размери 0.3 и 1.4 nm, и измененията, които настъпват в процеса на втвърдяване до 1 година. Разработена е и е приложена прецизна методика за провеждане на това определение. Установено е, че след 28-ия ден на втвърдяване цикличното „нагряване-охлаждане“ и „замразяване-размразяване“ не оказват влияние върху гелните и структурните пори с диаметри под около 5 nm, а засягат само порите с по-големи размери. Методът на позитронната спектроскопия превъзхожда по точност другите методи, използвани за определяне обема на гелни пори в посочения диапазон и се прилага за първи път у нас.

В дисертацията са включени резултатите от 23 научни труда на професор Лилков и съавтори, публикувани в научни списания. От тях 14 (една е в процедура по приемане) са в международни списания с общ импакт фактор 45.165 и личен импакт фактор 12.064; 7 са в рецензирани български научни списания. Тринадесет от трудовете са отпечатани в сборници с доклади на международни научни конференции у нас и в чужбина, и изданията са с редактор. От тях 6 са отпечатани в пълен обем, а останалите 7 са отпечатани като резюмета. От общо 34 публикации, включени в дисертацията, професор Ликов е първи (водещ) автор в 30, а в останалите 4 е втори. Представен е списък с 268 цитата на трудовете, от които 208 са в чуждестранни научни списания и сборници от научни конференции, останалите са в български научни списания, монографични трудове, дисертации и доклади на чуждестранни изследователи. Приложен е списък с 11 научно-изследователски проекта, свързани с дисертацията, на които професор Лилков е бил ръководител. Един от проектите е финансиран от Национален фонд „Научни изследвания“ на МОН.

От приведените резултати следва, че по съвокупни наукометрични показатели дисертацията значително превишава базовите качествени и количествени изисквания и критерии на Минно-Геоложкия университет „Св. Иван Рилски“ за придобиване на научната степен „Доктор на науките“.

По дисертацията могат да се направят някои бележки:

1. На стр. 44 подзаглавието „Химична хидравлична активност“ не е издържано, тъй като става въпрос за реакция на активни минерални добавки с вар;
2. На стр. 121, Фиг. Фиг. 5.14 до 5.17, има две най-ниско разположени криви (виолетова и зелена). Не са коментирани резултатите и метода, но може да се предположи, че са получени чрез мас-спектрален анализ, на дериватографски апарати от по-нов клас;
3. На Фиг., Фиг 5.7 до 5.12 са представени данни за кинетиката на образуване на калцит, определян количествено с рентгенов анализ в циментови пасти по време на

хидратация. Въз основа на начупения ход на кривите на Фиг., Фиг. 5.11 и 5.12 се предлага интересен механизъм на процеса в повърхностния слой на пастите. Използването на резултатите от анализа за тази цел се нуждае от привеждане на допълнителни данни за точността на определенията.

Дисертацията е написана на ясен и точен език, добре е структурирана и оформена. Забелязани са и незначителен брой неточности от технически характер, което е в допустими граници за такъв голям труд. Направените бележки не засягат отличното ниво на извършените изследвания и на получените научни резултати. Представеният автореферат отразява точно и пълно съдържанието и постиженията на работата.

Заключение: Предоставената ми за рецензия дисертация представлява цялостен и завършен труд, в който се съдържат приведените по-горе оригинални научни, научно-приложни и методични приноси върху състава и свойствата на цименти с минерални добавки и продуктите на тяхната хидратация. Изключително достойнство на работата е много обстойното експериментално изследване на състава и свойствата на изучаваните сложни системи, базиращо се на добре планирани и прецизно изпълнени експерименти, коректно интерпретирани при техния анализ и обобщение. Включените в дисертацията трудове са получили високо международно признание, както това се вижда от публикуването на значителна част от тях в авторитетни научни списания и материали на международни научни конференции, високия личен импакт фактор и от големия брой цитати, забелязани в литературата.

Изхождайки от изложеното считам, че по обем, ниво на изследванията и приноси дисертацията е на равнището на съвременната наука, отговаря напълно на ЗРАСРБ и Правилника за приложение на ЗРАСРБ, което ми дава основание да дам своята положителна оценка и да предложа на уважаемото Научно жури да присъди на професор доктор Вили Лилков научната степен „Доктор на науките“.

05. Февруари 2018 г.

София

Подпис:

(Проф. дтн Александър Ленчев)