

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Явір Катерини Борисівни «ДЕГРАДАЦІЯ І СТАБІЛІЗАЦІЯ МОДИФІКОВАНОГО КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОГО ПЕКУ ЯК ОСНОВИ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ», подану на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів (161 – «хімічні технології та інженерія»).

1. Структура роботи.

Дисертаційна робота загальним обсягом 155 сторінок надрукована за допомогою комп'ютера, містить 26 таблиць, 47 рисунків, список використаних літературних джерел зі 170 найменувань і 4 додатки. Структура роботи охоплює вступ, 5 основних розділів і висновки. Дисертація і автореферат написані в цілому грамотною державною мовою. Зміст автореферату відповідає основним положенням і висновкам дисертації. Робота та автореферат оформлені відповідно до діючих вимог МОН України.

2. Актуальність роботи.

Метою своєї дисертаційної роботи здобувачка обрала покращення (стабілізацію) експлуатаційних властивостей нових для вітчизняної промисловості матеріалів на основі кам'яновугільного пеку-зв'язуючого, а саме – некарбонізованих конструкційних матеріалів.

Особлива важливість такої теми визначилась у поточний період, коли внаслідок цілої низки об'єктивних причин (нові вимоги до якості доменного коксу, стан коксових печей, мінливість кам'яновугільної сировинної бази, збільшення температури коксування та ін.) кардинально змінились властивості кам'яновугільної смоли вітчизняного виробництва в плані надмірного зростання густини і вмісту високомолекулярних ароматичних компонентів – зокрема твердих дисперсних вуглець-містких компонентів. Це, у свою чергу, спричинило локальні труднощі з отриманням традиційних для коксохімії України марок пеку, призначених для виробництва високотехнологічних карбонізованих вуглецевистих електродних та конструкційних матеріалів.

Взагалі кам'яновугільні пеки є найбільш ліквідними продуктами хімічного крила коксохімічного виробництва, що застосовуються як в'язучі матеріали у виробництві анодних мас для алюмінієвої промисловості, графітованих електродів, ковзаючих контактів для електродвигунів, штучних графітів та ін. Технології подальшої переробки таких матеріалів передбачають змішування рідкого пеку з вуглець-місткими наповнювачами, формування та випалення і графітацію отриманих виробів за високих температур (до 2000 °С). Цінність кінцевої продукції у визначальній мірі залежить від однорідності структури та механічної міцності. Тому до пеків-зв'язуючих (зокрема – електродних), котрі застосовуються у подібних виробництвах, висувуються вельми жорсткі вимоги: значний вихід коксового залишку має бути гармонічно поєднаним із суворо визначеними інтервалами в'язкості й змочувальної здатності та обмеженим вмістом твердої дисперсної фази.

За нинішньої якості кам'яновугільної смоли забезпечити дотримання цих вимог для декотрих виробників є досить проблематичним. Це спричинює складнощі з реалізацією частини кам'яновугільного пеку традиційним споживачам. Ситуацію ускладнює той факт, що наразі в Україні виведені з експлуатації обидва цехи з виробництва низькозольного пекового електродного коксу, що довгий період були гарантованими споживачами пеків на основі «важких» високопіролізованих смол.

Таким чином, важливого значення набувають роботи, пов'язані з пошуком нових напрямків кваліфікованого застосування пеків, котрі за своїми властивостями не є придатними для використання у виробництві карбонізованих електродних та вуглецевих конструкційних матеріалів.

З іншого боку, значний досвід, набутий у дослідженнях щодо виробництва на основі кам'яновугільних пеків різноманітних захисних покриттів та ін. свідчить, що стійкість таких матеріалів обмежується схильністю пеків до часткової втрати механічних властивостей під дією вологи, сонячного випромінювання, перепадів температури та ін. Такі ж негативні властивості притаманні й полімерам, що вони пропонуються як наповнювачі для пекових некарбонізованих конструкційних матеріалів. З урахуванням цього, дослідження, спрямовані на стабілізацію властивостей що самих пеків, то й полімер-містких композитів на їх основі, безперечно мають сприяти вирішенню сформульованої вище задачі.

Отже, обрана дисертанткою тема є актуальною для вітчизняної коксохімічної промисловості, оскільки спрямована на вирішення важливого практичного завдання.

Дисертаційна робота Явір К.Б. є закінченим науковим дослідженням, яке виконувалось на кафедрі «Хімічні технології» Донецького національного технічного університету згідно з планами науково-дослідних робіт «Дослідження впливу активних комплексних добавок на процеси деструкції та полімеризації кам'яновугільного пеку», номер державної реєстрації 0113U002743 (2010-2015 р.) та «Розробка науково-технологічних основ ресурсозберігаючого та екологічно безпечного способу створення сучасних вуглецевих композитів», номер державної реєстрації НДР 0118U000294 (2017-2020 р.), у котрих здобувачка є виконавицею.

3. Ступінь обґрунтованості і достовірності результатів дисертації.

Сформульовані в роботі висновки, наукові положення і практичні рекомендації базуються на вивченні і аналізі науково-технічної літератури за темою дисертації, на результатах теоретичних проробок і експериментальних досліджень. Дисертанткою застосована цілком переконлива низка сучасних методів дослідження, а саме: термогравіметричний метод для вивчення перебігу термічних процесів, метод прискореного термічного старіння для дослідження окиснення матеріалів за підвищених температур. Хімічний вплив стабілізаторів на досліджувані матеріали вивчався за допомогою інфрачервоної спектроскопії. Вивчення впливу неорганічних, органічних і технічних рідких середовищ на стабілізований композит на основі пеку-зв'язуючого здійснювалось за

стандартними процедурами. Зображення поверхні досліджуваного матеріалу під впливом різноманітних агресивних факторів отримували за допомогою оптичної та скануючої електронної мікроскопії.

Основні положення дисертації оприлюднені у 16^{ти} друкованих працях, зокрема у 5^{ти} статтях у фахових журналах (2 з котрих входять до наукометричної бази Scopus) та у 11^{ти} матеріалах наукових конференцій.

4. Наукова новизна і значимість роботи:

1. Вперше показано, що солі важких металів карбонових кислот аліфатичного ряду (стеарати кальцію і цинку) та просторово ускладнений фенольний антиоксидант ірганокс, відомі як ефективні стабілізатори пластмас, синтетичних волокон, еластомерів та ін., при внесенні до суміші кам'яновугільного пеку та ПВХ (відповідно 100:3 за масою) не гальмують, а інтенсифікують процеси її термоокиснювальної деградації і призводять до утворення низькомолекулярних летких сполук і втрати маси.

2. Виявлено, що антиоксидант меламін, на відміну від ірганоксу, при індивідуальному застосуванні незначним чином уповільнює ці процеси.

3. Вперше встановлено синергетичний ефект стабілізуючої дії суміші ірганоксу та меламіну (по 2-4 м.ч. по відношенню до пеку) на кам'яновугільний пек, модифікований ПВХ (МКП), що призводить до уповільнення утворення низькомолекулярних летких сполук.

Всі ці результати мають теоретичне значення для розвитку розуміння природи кам'яновугільного пеку, щодо котрої досі відсутня єдина теорія (різні дослідники намагаються ідентифікувати цей матеріал як полімер, дисперсну структуру, квазі-пластичну масу або субстанцію, що частково виявляє властивості цих та інших систем).

5. Практична значимість роботи.

1. Встановлено оптимальний склад комплексного стабілізатора для базової стабілізації модифікованого кам'яновугільного пеку як основи пекокомполиту: ірганокс 1-2 м.ч. (від маси пеку); меламін 1-2 м.ч. (від маси пеку); стеарати кальцію і цинку (по 2 м.ч. по відношенню до ПВХ). Стабілізація МКП в складі пекокомполиту дозволить блокувати його термоокиснювальну деградацію та отримувати матеріал, сталий за своїми реологічними властивостями.

2. Розроблено принципову технологічну схему та рекомендації для базової стабілізації пекокомполиту на основі модифікованого кам'яновугільного пеку. На дослідно-промисловій установці отримано дослідні зразки пекокомполиту на основі МКП і експериментально доведено стабілізуючий ефект розробленого комплексного стабілізатора ІМСС, який забезпечує збереження реологічних властивостей матеріалу. Дослідження впливу неорганічних, органічних і технічних рідких середовищ на стабілізований зразок пекокомполиту дозволить окреслити діапазон його експлуатаційних можливостей.

3. Отримані експериментальні і теоретичні результати використовуються у навчальному процесі на кафедрі «Хімічні технології» Донецького національного технічного університету при виконанні дипломних робіт і при викладанні дисциплін «Основи технології переробки твердих горючих

копалин», «Сучасні технології переробки горючих копалин» студентам напряму 161 «Хімічні технології та інженерія».

Отримані авторкою результати і розроблені нею технологічні параметри процесу стабілізації властивостей нетрадиційного матеріалу на основі кам'яновугільного пеку відкривають можливість розширення асортименту продукції коксохімічних підприємств, котрі мають у своєму складі смолопереробні цехи.

6. Запитання й зауваження, які виникли при розгляді дисертації й автореферату:

1. Нажаль, у роботі зустрічаються деякі стилістичні неточності. Стор. 12 дисертації: «приводять до коливань», «які можуть бути використано», стор. 13: «термоокислювальній деградації»; стор. 43: «заміщені феноли із заступниками»; стор. 98: «У двухшнековом екструдері» та ін. За змістом має бути: «приводять до коливань», «які можуть бути використані», «термоокислювальній деградації», «заміщені феноли із замісниками», «У двухшнековому екструдері». Якщо «Word» чогось не підкреслює червоним, це аж ніяк не засвідчує відсутність помилки.

2. Стор. 14: «Встановлено, що стабілізатори взаємодіють з пеком, який супроводжується процесом його деструкції». Те саме й на стор. 2 автореферату. Щось пропущено? Дуже прикро, що технічної помилки допущено у формулюванні наукової новизни.

3. Стор. 14. «згідно стандартних процедур, описаних в ГОСТ 12020 (ISO 62)». Не є зрозумілими номер та назва стандарту. Стандарти ISO 62 стосуються лише водопоглинення і мають назву «Plastics – Determination of water absorption». Що ж до міждержавного ГОСТ 12020, введеного в дію 27.01.2018 р., то він є перекладом ISO 175:2010 «Plastics – Method of test for the determination of the effects of immersion in liquid chemicals, MOD». Є ще ГОСТ 12020-72 «Пластмаси. Методи визначення стійкості щодо хімічних середовищ». У будь-якому разі посилатися доцільніше було б на міжнародний стандарт ISO 175:2010.

4. На стор. 5 автореферату вибір стеаратів кальцію і цинку як стабілізаторів суміші кам'яновугільного пеку і поліхлорвінілу обґрунтовано тим, що вони є «інгібіторами хлоридної кислоти». На стор. 50 дисертації ці речовини названо інгібіторами процесу відщеплення хлоридної кислоти від молекули ПВХ.

Окрім того, що інгібувати можна лише той чи інший процес, і аж ніяк не речовину, слід зазначити наступне. Деградація ПВХ пов'язана з тим, що цей матеріал здатен під дією температури та багатьох інших чинників виділяти молекули HCl, що призводить до утворення спряжених ненасичених структур типу $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$. Ці реакції є ланцюговими, оскільки молекули хлоридної кислоти, що відщепилися, провокують відщеплення наступних подібних молекул. Роль стабілізатору – стеарату важкого металу, як це цілком слушно зазначила сама ж дисертантка на стор. 40 своєї роботи, полягає в тому, що він вступає в хімічну реакцію з молекулами HCl, обриваючи ланцюговий

процес, а також заміщує атоми хлору у молекулах ПВХ на важкі неактивні атоми.

Навряд чи те й інше припустимо називати інгібуванням.

5. Стор. 44: «Вибір перших двох стабілізаторів був заснований на механізмі деградації кам'яновугільного пеку і полівінілхлориду». Щодо полівінілхлориду справді у роботі надано вельми ґрунтовну інформацію. Проте, що стосується власне пеку (без вмісту пластмас), справа інакша. Торкаючись механізму його термохімічних перетворень, авторка здебільшого спирається на роботи, присвячені не деградації, а вивченню засад технологічних процесів, спрямованих на ініціювання реакцій полімеризації та поліконденсації компонентів кам'яновугільного пеку – зокрема за рахунок дії підвищених температур та кисню.

Що ж до дії на пек агресивних рідких чинників, дисертантка обмежилась лише декількома фразами щодо вуглеводневих розчинників, хоч відомості щодо дії кислот та інших реагентів у літературі наявні.

Загалом складається враження, ніби при виборі стабілізаторів дисертантка орієнтувалася виключно на ПВХ. А між тим, саме вивчення деградації та стабілізації власне кам'яновугільного пеку викликає набагато більше наукове та практичне зацікавлення.

6. Стор. 52. «пек марки В ... показники якого відповідали вимогам і нормам ГОСТ 10200 (табл. 2.1) [43]». Посилання: «43. ГОСТ 1038. Пек каменноугольный. Технические условия. (Coal-tar pitch. Specifications), 2002. – 8с.». То чому вірити?

До речі, навіть якщо керуватися міждержавними стандартами, то наразі діє ГОСТ 10200-2017. В Україні ж діючим нормативним документом є ДСТУ 8389:2015 «Пек кам'яновугільний електродний. Технічні умови» та низка інших технічних умов, розроблених щодо пеків різного призначення.

7. Чому для дослідження було обрано саме пек марки «В»?

8. Стор. 71: «В першу чергу, була отримана втрата маси кам'яновугільного пеку після витримки при $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$ впродовж 60 хв в камері Binder M53».

По-перше, позначення «Т» застосовується для температури за Кельвіном.

По-друге, електродний пек марки «В» на ПрАТ «АКХЗ» виробляється з т. зв. вихідного пеку (температура розм'якшення $\leq 70-75\text{ }^{\circ}\text{C}$) шляхом окиснювальної термічної обробки за температури $330-360\text{ }^{\circ}\text{C}$ і витрати повітря $> 12\text{ м}^3/\text{год}$ на двох послідовно розташованих кубах-реакторах корисною ємністю близько 40 м^3 кожний. Загальна тривалість обробки становить до 8 годин, по чому товарний пек ще декілька годин перебуває у пекоприймальнику та напірному баку, де його температура поступово знижується до $200-220\text{ }^{\circ}\text{C}$ (перед грануляцією) або до $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ (перед завантаженням у термоцистерни). Всі згадані апарати оснащені пристроями для евакуації випарів та летких речовин, причому у кубах-реакторах видалення парогазових компонентів інтенсифікується повітряним барботажем, а у грануляторі – за рахунок перепаду тиску при екструзуванні через фільтри.

Враховуючи вищевикладене, як можна пояснити помітну втрату маси (а надто, якісь зміни на молекулярно-структурному рівні) після однієї години витримки при 150 °С пеку, котрий набагато довше перебував у набагато жорсткіших умовах? Чи перевищують зазначені зміни похибку визначення?

9. Виконані дисертанткою деріватографічні дослідження, на мою думку, потребують детальнішого висвітлення.

10. Рис. 4.1. «Гранульований кам'яновугільний пек зі сховища 1 через бункер-циклон 7 надходить в кульовий млин 8, в якому відбувається подрібнення матеріалу до фракції готового продукту». Яка крупність подрібненого пеку і яким чином планується запобігати пере-подрібненню?

11. Наскільки зрозуміло (рис. 4.1), основна технологічна апаратура знаходиться під вакуумом. Запропонована технологічна схема передбачає утворення пилових (пек, азбест, ПВХ та ін.) та летких (насамперед пек) шкідливих викидів. Як планується їх уловлювати й знешкоджувати?

12. Стор. 103. Написано: «Пекокомпозит можна віднести до матеріалів загальнотехнічного призначення, який може використовуватися в різних галузях промисловості та економіки». «Прекрасні гідроізоляційні властивості пекокомпозиту можуть бути використані для виробництва труб та їх покриттів, а також різних виробів ... плит, корпусів, люків, тари для різного використання та будівельних елементів різного призначення. В майбутньому пекокомпозити зможуть конкурувати з дорожчими полімерами і композитами, які на даний час використовуються в промисловості».

До складу пекокомпозиту входять некарбонізований кам'яновугільний пек та азбест. Як це обмежує застосування виробів з пекокомпозиту та технологічних прийомів його обробки?

13. Стор. 121: «Заповнює увесь вільний простір між молекулами пекокомпозиту». Як кажуть, без коментарів. Треба якось вправніше висловлювати свою думку.

14. Не зрозуміло, чому вивчення стійкості пекокомпозиту, наприклад, до органічних розчинників, обмежувалось температурою 20-22 °С. Подібний температурний інтервал не охоплює навіть природної літньої температури. Між тим відомо, що стійкість, приміром, пеку до вуглеводневих розчинників падає зі збільшенням температури.

Висновок

Оцінюючи дисертацію в цілому, вважаю, що її авторкою виконані достовірні, актуальні і переконливі дослідження, спрямовані на розроблення наукових засад та способу практичної реалізації технологічного процесу стабілізації товарних властивостей кам'яновугільного пеку, модифікованого полівінілхлоридом. Вирішення цієї задачі уможливило розширення асортименту ліквідної пекової продукції та може сприяти вирішенню реальної проблеми збуту кам'яновугільного пеку, що не відповідає вимогам до зв'язуючих компонентів для карбонізованих вуглецевих електродних та конструкційних матеріалів.

Наведені зауваження та запитання не ставлять під сумнів отримані здобувачкою результати і науково обґрунтовані висновки дисертації, котрі дозволяють вирішити актуальне науково-практичне завдання – розширити асортимент продукції на основі кам'яновугільного пеку.

За темою і змістом дисертація відповідає паспорту спеціальності 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів.

Матеріал викладено в логічній послідовності, стиль викладання забезпечує сприймання матеріалу, окремі розділи мають між собою відповідні логічні зв'язки. Автореферат відповідає основним положенням і висновкам дисертації.

Особистий внесок Явір Катерини Борисівни у планування, виконання експериментів, обробку і узагальнення результатів досліджень, їх публікування, формулювання висновків є беззаперечним.

На підставі викладеного, беручи до уваги актуальність теми дисертаційної роботи, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, достовірність та обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації, вважаю, що робота **Явір Катерини Борисівни «ДЕГРАДАЦІЯ І СТАБІЛІЗАЦІЯ МОДИФІКОВАНОГО КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОГО ПЕКУ ЯК ОСНОВИ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ»** відповідає вимогам до кандидатських дисертацій, зокрема, п.п. 9, 11, 12, 13, 14 та ін. діючої редакції «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 р. із змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015, № 1159 від 30.12.2015, № 567 від 27.07.2016. Дисертантка **Явір Катерина Борисівна** заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів.

Офіційний опонент
вчений секретар Державного підприємства
“Український державний науково-дослідний
вуглехімічний інститут (УХІН)”,
доктор технічних наук, с.н.с



Ф.Ф. Чешко