

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Данило Ірини Ігорівни «Розробка газонаповнених вуглецевих композитів на основі модифікованого кам'яновугільного пеку», 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 160 сторінок надрукована за допомогою комп'ютера, містить 18 таблиць, 60 рисунків, список використаних літературних джерел з 147 найменувань і 6 додатків. 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 дослідження можливості вироблення на основі фракцій кам'яновугільної смоли, котрі мають температуру кипіння вище від 400 °C, нових для вітчизняної промисловості матеріалів, а саме – вуглецевих твердих (за нормальних умов) пін з високими теплоізоляційними властивостями та стійкістю до агресивних середовищ.

Слід відзначити, що наразі дослідники та промисловці в Україні та за її межами виявляють неабияку зацікавленість у вуглецевих матеріалах з піноподібною структурою, котрі характеризуються що низькою щільністю, то й великим значенням питомої поверхні. Надзвичайно важливою вимогою до таких матеріалів є не лише розвинена поруватість, а й якомога більший відсоток відкритих пор – інакше кажучи, якомога більше значення площин зовнішньої поверхні. Подібні матеріали безумовно належать до так званих наукомістких та знаходять дуже широкий спектр застосування: для виробництва високоефективної надлегкої термоізоляції (зокрема для аерокосмічної промисловості), для застосування як носіїв каталізаторів, фільтруючих елементів високої вибіркової здатності та спеціальних електродів у хімічній та електрохімічній промисловості, для енергетики – у виробництві конденсаторів надвисокої ємності, тепловиділяючих елементів та ін.

Відомі декілька основних способів отримання вуглецевих пін або твердих (еластичних) газонаповнених матеріалів. Цієї мети досягають, наприклад, внесенням спінюючого агенту до вуглець-місткої маси з подальшою карбонізацією в атмосфері інертного газу піни, що утворюється при нагріванні. Також існують способи отримання вуглецевих пін з ультрамікрокроскопічним (нано-метровим) рівнем середньозваженого діаметру пор. Такі матеріали зазвичай виготовляють шляхом піролізу композитів вуглеводнів з окиснювачами в режимі високотемпературного синтезу, або навіть з використанням піролізу газових вуглеводневих сумішей. В останньому випадку має місце термічне

розкладання газоподібної вуглеводневої сировини за температур 800-1000 °C в атмосфері інертного газу, причому рідкі продукти розкладу, що утворюються, конденсуються у піноподібні структури з одночасною карбонізацією за того ж рівня температури.

Таким чином, високотемпературна карбонізація, ба навіть випалення за температур, ще значніших, ніж згадані вище, є неодмінною стадією відомих способів отримання так званого «спіненого вуглецю». Подібні, або інші не менш складні та вартісні технологічні прийоми необхідні для надання продукту термічної, хімічної та біологічної, а в деяких випадках – радіаційної стійкості.

Що стосується кам'яновугільного пеку, то притаманні йому специфічні особливості складу та властивостей зумовлюють перспективність цього матеріалу для виготовлення цілого ряду наукомістких продуктів, зокрема й вуглецевих пін. Видається, що для застосування за цим напрямком необхідно надавати кам'яновугільним пекам тих самих властивостей, що й для продукування вуглецевих волокон, а саме наблизити сировину до такого стану, коли нагрівання спричинює не зменшення, а збільшення в'язкості (це є притаманним для фізико-хімічних систем, що перебувають на термодинамічній межі переходу зі стану полімеру чи переохолодженої рідини до твердого квазі-кристалічного стану). Здійснити спрямоване керування властивостями кам'яновугільного пеку із зазначеною метою можливо за допомогою не лише термічного, а й хімічного впливу, або шляхом компаундування з полімерами та іншими спорідненими матеріалами.

Підсумовуючи вищевикладене слід визнати, що наукова робота, спрямована на розробку зasad вітчизняної технології отримання вуглецевих піноматеріалів, надто з уникненням високовартісних технологічних стадій, безумовно є актуальною.

Дисертаційна робота Данило І.І. є закінченим науковим дослідженням, яке виконувалось на кафедрі хімічних технологій Донецького національного технічного університету згідно з планами науково-дослідних робіт «Розробка та дослідження ресурсо- і енергозберігаючих технологій переробки горючих копалин» (номер державної реєстрації – 0116U003645, 2015-2019 pp.) та «Розробка науково-технологічних основ ресурсозберігаючого і екологічно безпечного способу створення сучасних вуглецевих композитів» (номер державної реєстрації 0118U000294; 2018-2020 pp.), у котрих здобувачка є виконавицею.

3. Ступінь обґрутованості 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. Дисеранткою застосована низка сучасних методів дослідження: термогравіметричний, реологічний та рентген-структурний аналіз, а також метод інфрачервоної спектроскопії.

Для дослідження властивостей отримуваних спінених матеріалів авторка використовувала оптичний та скануючий електронний мікроскопи. З метою

визначення експлуатаційних показників вуглецевої піни використовували стандартизовані методики визначення теплопроводності, міцності на стискання та водопоглинання.

Основні положення дисертації оприлюднені у 20-ти друкованих працях, в тому числі три – у виданнях, що індексуються у наукометричній базі Scopus, одна – у журналі, що на момент публікації входив до переліку фахових наукових видань України, шістнадцять – у матеріалах науково-технічних конференцій. Всі публікації досить повно відображають основні положення та висновки дисертаційної роботи.

4. Наукова новизна і значимість роботи:

1. Вперше встановлено та підтверджено результатами кінетичних досліджень оптимальні склад та інтервал температури застосування суміші азодікарбонаміду та стеарату цинку, що вона може бути використана як газоутворюючий агент для спінення кам'яновугільного пеку;

2. Вперше отримано тверді спінені матеріали на основі рядового кам'яновугільного пеку, продукованого за традиційною промисловою технологією, модифікованого полівінілхлоридом і поліметилметакрилатом, шляхом його спінювання комплексним газоутворювачем азодікарбонамід-стеаратом цинку під тиском 0,145-0,265 МПа.

3. Комплекс отриманих теоретичних та експериментальних результатів підтверджує принципову можливість отримання вуглецьвмісних пін на основі кам'яновугільного пеку без застосування стадії високотемпературної карбонізації, причому отримані піни здатні зберігати твердий стан у певному температурному інтервалі і мають теплоізоляційні властивості.

5. Практична значимість роботи.

1. Встановлено закономірності впливу властивостей модифікованого кам'яновугільного пеку і умов спінювання на будову та споживацькі показники вуглецевих пін.

2. Розроблено принципову схему та тимчасову інструкцію провадження процесу спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку з отриманням газонаповнених конструкційних матеріалів.

3. Отримані теоретичні та експериментальні результати використовуються у навчальному процесі на кафедрі хімічних технологій Донецького національного технічного університету при виконанні дипломних робіт і при викладанні дисциплін «Основи технології переробки твердих горючих копалин», «Сучасні технології переробки горючих копалин» студентам спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія».

Належний рівень особистого внеску здобувачки у планування і виконання висвітлених у роботі досліджень, отримання достовірних результатів, їх обробку та узагальнення й формулювання висновків не викликає сумніву.

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

1. Стор. 19 дисертації: «В кам'яновугільному пеку виділяють чотири групи речовин за селективною розчинністю в бензині, толуолі та хіноліні».

Для визначення вмісту γ -фракції застосовується ізооктан, рідше – петролейний етер, що має значно вужчий інтервал википання ($40\text{--}100\ ^\circ\text{C}$), ніж бензин ($30\text{--}200\ ^\circ\text{C}$).

2. Стор. 22 дисертації: «Кам'яновугільні пеки є основною сировиною мезофазних пеків».

Окрім випущеного слова «для» це формулювання викликає деякий подив, бо трохи вище авторка згадує нафтovі мезофазні пеки, а трохи нижче вводить поняття «синтетичні мезофазні пеки», котрий також є не цілком коректним. Навряд чи припустимо застосовувати термін «синтез» (отримання хімічних сполук заданої структури, складу й властивостей з інших хімічних сполук за допомогою послідовності хімічних реакцій) до таких матеріалів, як пеки, хімічний склад котрих охоплює понад 500 лише ідентифікованих речовин – зокрема неорганічних, органічних, аліфатичних, ароматичних та ін.

3. Там само: дисерантка порівнює властивості мезофазних пеків з такими, до складу котрих входить нерозчинна в хіноліні тверда дисперсна фаза. Порівняння не є цілком коректним, тому що до складу кам'яновугільних пеків можуть входити обидва вищезазначених компоненти. Це залежить від технології, за якою пеки були отримані.

4. Стор. 36 дисертації: «Кам'яновугільний пек – це дешева сировина».

Який саме пек і порівняно з чим? Наразі вартість кам'яновугільного пеку залежно від якості коливається на зовнішньому ринку від 200 до 800 \$ за тонну.

5. Стор. 39 дисертації. «Для дослідження використовували гранули (6-8 мм) кам'яновугільного пеку (КП) марки В (ГОСТ 10200-83): температура розм'якшення за методом METTLER – $89,5\text{--}90\ ^\circ\text{C}\dots$ ».

По-перше, з викладеного матеріалу незрозуміло, чому обрано саме електродний пек саме цієї марки (між іншим, ця марка наразі є найліквіднішою і це її вартість коливається на рівні 800 \$ за тонну).

По-друге, наразі щодо кам'яновугільного пеку діє міждержавний стандарт ГОСТ 10200-2017 (Вірменія, Білорусь, Киргизія, РФ, Узбекистан). 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.

По-третє, за вищезазначеними нормативними документами, так само, як і за використаним дисеранткою застарілим ГОСТ 10200-83, температура розм'якшення електродного пеку марки «В» має становити $85\text{--}90\ ^\circ\text{C}$ не за Меттлером, а за методикою «Кільце і стрижень». За Меттлером цей показник вище.

6. Стор. 41 дисертації: «Розплавлену масу витримували в реакторі на протязі від 45 хвилин до 2 годин за температури $170\ ^\circ\text{C}$.

Чим обумовлені саме такі тривалість та температура (ще й з точністю до одного градусу)?

7. Стор. 42 дисертації: «Спінювання відбувалося шляхом нагрівання суміші в повітряному термостаті при атмосферному тиску та температурі $t = 150^{\circ}\text{C}$ в закритій формі».

До складу суміші входила значна кількість газоутворюючого агенту. Тоді чи можна нагрівання у закритій формі вважати обробкою при атмосферному тиску? Чи вимірювався тиск у формі протягом обробки?

8. Стор. 45 дисертації: рівняння 2.2 вимагає пояснень.

9. Стор. 46 дисертації: рівняння 2.4 по суті підтверджує, що тиск газової фази, котра утворювалась при вспіненні, авторкою не враховувався. Чи є це коректним?

10. Стор. 54 дисертації. «...на полімерну природу пеку вказує наявність в ньому структурних утворень, властивих полімерам (фібрілярні, сферолітні, глобуллярні)».

Той факт, що ряд компонентів кам'яновугільного пеку є здатним утворювати перелічені структури, не дає підстав для твердження щодо полімерної природи пеку як такого. Це твердження спростовують хоча б наявні відомості щодо хімічного складу пеку та взаємної розчинності/нерозчинності найбільш представницьких груп компонентів. Припустимо говорити лише про ті чи інші властивості та ознаки, спільні для пеку і полімерів. Що з суто хімічної, то й з фізико-хімічної точки зору кам'яновугільний пек є надто складною сумішшю, щоб віднести його до якогось конкретного класу речовин. Достатньо лише згадати, що хімічний склад пеку є схильним до незворотних змін при нагріванні ба навіть просто при збереженні, внаслідок наявності значної кількості реакційно-здатних, летких та ін. компонентів. Те саме стосується й вищезгаданих структурних елементів: є добре відомим фактом, що лише деякі групи компонентів кам'яновугільного пеку здатні утворювати їх, причому лише у специфічних і достатньо вузьких температурних інтервалах нагрівання.

11. Стор. 74 дисертації. Розділ 4.1. Вплив ініціаторів на кінетику розкладання азодікарбонаміду.

На мій погляд, не завадило б пояснити обрані авторкою температурний інтервал проведення експериментів та співвідношення компонентів досліджуваних компаундів.

12. Стор. 136 дисертації: «...стадія окислення твердої піни підвищує пористість, зменшує уявну густину та одночасно практично не впливає на механічні властивості отримуваних пін, що має позитивний вплив для використання даної піни в якості теплоізоляційного матеріалу промислового значення».

Нажаль, цю фразу, що, по суті, є головним висновком до розділу 4.9 роботи, досить недбало сформульовано. Незважаючи вже на похибку з відмінком, слід зазначити, що «практично не впливає на механічні властивості» не є позитивним впливом «для (мабуть, все ж таки «на»?) використання даної піни в якості теплоізоляційного матеріалу». Позитивним впливом було б підвищення міцності, а замість «не впливає» у даному контексті слід вжити на «не погіршує на тлі поліпшення інших показників».

Головне ж, дисертантці слід було б приділити більше уваги поясненню механізму дії стадії окиснення на властивості отриманої піни і обраних умов обробки – чому окиснення вели саме при температурі 120-140 °С та тривалості витримки 26-34 годин.

13. Висновки до розділу 4.

Як досягнуті якісні показники отриманої авторкою твердої піни перелічені: ступінь однорідності розподілу пор та структура піни (те є інше – без будь-якого числового вираження), пористість, міцність на стискання та коефіцієнт тепlopровідності (висновок № 11). На підставі сукупності цих показників дисертанткою визначено технологічні параметри, котрі дозволяють «створити нову наукову та високоліквідну продукцію – тверду вуглецеву піну» (висновок № 12).

Виходячи з логіки усього, викладеного в попередніх розділах дисертації, зрозуміло, що мова йде про термоізоляційний матеріал. З огляду на те, що основним компонентом піни є канцерогенний кам'яновугільний пек, до того ж марки з досить низькою температурою розм'якшення (≤ 90 °С), чи не завчасно робити такі висновки без ретельного вивчення термостабільності отриманої піни, леткості її компонентів та інших подібних показників?

14. Стор. 139 дисертації. «Кам'яновугільний пек у вигляді гранул надходить в кульовий млин 1, в якому відбувається подрібнення матеріалу до заданого розміру часток».

По-перше: чи вивчався авторкою вплив ступеню подрібнення пеку на протікання подальших технологічних стадій розроблюваного процесу та якість продукту?

По-друге: в Україні пек постачається споживачам у вигляді гранул двох різновидів та у стані розплаву. Значний технологічний досвід роботи з розплавленим пеком, зокрема внесення в нього різноманітних домішок та модифікаторів, наразі накопичено, наприклад, у електродній промисловості. В той же час подрібнення пеку зазначеної температури розм'якшення на практиці супроводжується порушенням роботи дробарок (внаслідок налипання пеку на робочі поверхні) та утворенням значної кількості шкідливих пилових викидів. То ж чи не розглядалась дисертанткою можливість застосування у вигляді вихідного матеріалу саме пекового розплаву?

15. Рис. 5.1. «Принципова технологічна схема процесу спінювання МКП».

Нажаль, наведений рисунок потребує іншої назви. Наведене не можна вважати навіть принциповою технологічною схемою, оскільки на ній відсутні засоби транспортування вихідної сировини та напівпродуктів і вивантаження готового продукту (адже навряд чи дисертантка планує здійснювати всі ці переміщення самоплином чи вручну), а головне – лінії, засоби сепарації й накопичення вторинних продуктів та напрямки їх утилізації. Те ж саме стосується й таблиці 5.1. Втрати не конкретизовані, а їх обсяги на рівні 0,1-0,3 % видаються нереальними. До речі, не є зрозумілим: процес передбачається здійснювати за періодичним чи за безперервним варіантом?

Не без деяких зусиль (виходячи з потужності установки та назви «Тимчасової технологічної інструкції») наприкінці розділу читачеві вдається з'ясувати, що йдеться про пілотну дослідну установку. Незважаючи на це, висловленні зауваження до схеми та матеріального балансу слід врахувати при подальшій роботі.

16. Розділ 5.2. Оцінка економічної ефективності процесу.

По-перше, не пояснено, з чого випливає та чим підтверджується декларована дисертанткою екологічна чистота виробництва.

По-друге, авторка пише, що «отримані вуглецеві піни можуть скласти конкуренцію на ринку в якості теплоізоляційних матеріалів для промислового обладнання, підземних резервуарів та трубопроводів». Чи можна висловлювати подібні рекомендації без визначення температурного інтервалу збереження властивостей? Чи визначалась стійкість отриманих пін до зовнішніх чинників (зокрема до вологонаповнення, що воно негативно впливає на теплоізоляційні властивості) та вплив самих пін на навколишнє середовище?

17. Таблиця 5.3.

Наведена вартість пеку (100 грн./кг) видається заниженою (див. четверте зауваження).

Висновок

Оцінюючи дисертацію в цілому, вважаю, що її авторкою виконані достовірні, актуальні і переконливі дослідження, спрямовані на вирішення конкретної науково-практичної задачі: розроблення наукових зasad та основ способу отримання вуглецьмістких газонаповнених матеріалів (твердих пін) на основі кам'яновугільного пеку за спрощеною технологією без застосування карбонізації та випалення за температур на рівні 800 °C і вище. Вирішення цієї задачі уможливлює розширення асортименту ліквідної продукції хімічного крила вітчизняного коксохімічного виробництва.

Вищенаведені зауваження та запитання не погіршують загального позитивного враження від роботи і не викликають сумніву у достовірності результатів роботи та висновків, що них дійшла здобувачка.

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, окрім розділи мають між собою відповідні логічні зв'язки. Автореферат відповідає основним положенням і висновкам дисертації.

Особистий внесок здобувачки у планування, виконання експериментів, обробку і узагальнення результатів досліджень, їх опублікування, формулювання висновків відповідає належному рівню, а її наукова добродетель не викликає сумніву.

На підставі викладеного, беручи до уваги актуальність теми дисертаційної роботи, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, достовірність та обґрунтованість положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації, вважаю, що робота Данило Ірини

Ігорівни «Розробка газонаповнених вуглецевих композитів на основі модифікованого кам'яновугільного пеку», відповідає вимогам до кандидатських дисертацій, зокрема, пп. 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, № 943 від 20.11.2019.

Дисерантка Данило Ірина Ігорівна заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів (161 – хімічні технології та інженерія).

Офіційний опонент:

учений секретар Державного підприємства

«Український державний науково-дослідний

вуглехімічний інститут (УХІН)»,

доктор технічних наук, с.н.с

Ф.Ф. Чешко

