

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Пастернака Олександра Олександровича «Удосконалення технології охолодження коксового газу дисперсними смоло- водо- конденсатними сумішами», представлену на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів

### 1. Структура роботи.

Дисертація обсягом 175 сторінок містить 45 таблиць, 29 рисунків, список використаних літературних джерел зі 150 найменувань і 3 додатки. Структура роботи включає вступ, 5 основних розділів і висновки. Зміст автореферату відповідає основним положенням і висновкам дисертації.

### 2. Актуальність роботи.

Робота Пастернака О.О. присвячена вдосконаленню основної стадії обробки коксового газу, яка впливає на всі процеси його подальшого очищення на коксохімічному виробництві. Промислові дослідження виконувались на найбільш поширеному на українських підприємствах апараті - первинному газовому холодильнику з горизонтальними трубами.

Коливання обсягу, складу і властивостей коксового газу обумовлені як станом сировинної бази коксохімічних підприємств України, так і форсуванням виробничих потужностей на окремих підприємствах. Крім того, підвищення інтенсивності парової інжекції для скорочення викидів забруднюючих речовин при завантаженні коксових печей змінює склад і теплофізичні властивості коксового газу, а підвищення ступеню готовності коксу супроводжується змінами виходу коксового газу і піролізованості летких продуктів коксування. Внаслідок цього, змінюються фізико-хімічні властивості коксового газу і конденсатів смоли і води. Це істотно ускладнює процеси охолодження і конденсації летких продуктів коксування.

Одночасно, перехід на замкнені оборотні системи водопостачання призводить до погіршення якості оборотної води, що, в свою чергу, викликає інтенсифікацію відкладень на поверхнях теплообміну і, як наслідок, зниження коефіцієнту тепловіддачі з боку охолоджуючої води. В таких умовах особлива увага повинна приділятися підвищенню коефіцієнта тепловіддачі з боку коксового газу. Саме це завдання розглядається в дисертаційній роботі Пастернака О.О., який досліджує і розробляє способи зниження первинних відкладень (в першу чергу - нафталіну) і вторинних

(смоли) з боку руху коксового газу. Тому робота О.О. Пастернака є актуальною.

2. Дисертаційна робота Пастернака О.О. є закінченим науковим дослідженням, вона виконувалась відповідно до наукових напрямків роботи дослідницької групи ЦЗЛ ПРАТ «АКХЗ» і в рамках тематичного плану науково-дослідних робіт ДП «УХІН», а саме таких робіт:

- «Розробка варіантів сіркоочисних установок для реконструкції діючих вакуум-карбонатних сіркоочисток ПАТ «АКХЗ» з видачею технологічного завдання на проектування», договір з ПАТ «АКХЗ» 2015 р., (ДР № 0115U003889);

- «Зменшення експлуатаційних витрат на обслуговування газових трактів та обладнання в цехах уловлювання за рахунок оптимізації процесів первинного охолодження коксового газу», договір з ПРАТ «АКХЗ» 2016 р. (ДР № 0116U006181);

- «Дослідження та розробка технічних рішень щодо запобігання негативного впливу процесу поділу смоли на газозбірникову та холодильникову на режим роботи відділення конденсації ЦУ-1», договір з ПРАТ «АКХЗ» 2017 р. (ДР № 0117U005042).

### 3. Достовірність та ступінь обґрунтованості результатів дисертації.

Сформульовані в роботі висновки, наукові положення і практичні рекомендації базуються на вивченні та критичному аналізі науково-технічної літератури, на результатах теоретичних і експериментальних досліджень, виконаних здобувачем із застосуванням стандартних методик аналізу кам'яновугільної смоли і емульсій (згідно методики РД 34.44.215-96), а також сучасних фізико-хімічних методів (визначення поверхневого натягу з застосуванням стандартного сталагмометру, хроматографічного аналізу, реометричних вимірювань з використанням ротаційного віскозиметру Brookfield DV2T) і математичної обробки отриманих результатів. Для виконання роботи здобувач застосовував розроблені ним дослідні лабораторні установки.

Достовірність виконаних досліджень підтверджена близькістю теоретичних і експериментальних лабораторних даних, а також виконаних у промислових умовах промивань міжтрубного простору первинного газового холодильника на ПРАТ «АКХЗ».

Основні положення і результати дослідження були обговорені на засіданнях вченої ради ДП «УХІН». Всі положення, результати, висновки та рекомендації дисертації обґрунтовані теоретично і експериментально. Зміст роботи в повному обсязі викладено в 12-ти наукових статтях у фахових (в т.ч. наукометричних) журналах і апробовано на дев'яти міжнародних конференціях.

#### 4. Наукова новизна і значимість роботи:

1. Запропоновано, досліджено та експериментально підтверджено гіпотезу про те, що підвищення ефективності процесу первинного охолодження коксового газу можна досягти шляхом тільки спрямованого управління складом і якістю промивної рідини, без конструктивних змін існуючого обладнання.
2. Показано, що для розчинення кристалічного нафталіну в умовах первинного охолодження коксового газу емульсія прямого типу має істотні переваги перед механічною сумішшю конденсатів смоли і води, характеризується більш низькою в'язкістю і більш високим ступенем питомого поглинання і розчинення нафталіну у порівнянні з кам'яновугільної смолою;
3. Встановлено, що сполуки аміаку з фенолами газозбірникового і холодильникового циклів можуть сприяти утворенню в'язких емульсій «вода у смолі» і стабілізувати їх. Для протидії цьому необхідно не допускати перемішування середовищ в інтервалі температур 50 - 70 °С при вмісті смоли в суміші вище 40 %.
4. Встановлено зниження поверхневого натягу на межі поділу фаз «смола - водний розчин фенолятів натрію» з 48 до 20 мН/м при підвищенні вмісту фенолятів натрію у розчині з 0 до 7 г/дм<sup>3</sup>.

#### 5. Практична значимість роботи.

1. Вперше розроблено основні критерії промивної рідини, яка використовується для зрошення первинного газового холодильника: вміст смоли не нижче 8 % мас., в'язкість - менше 70 сПз (при 30 ° С); відсутність у смолі стабілізаторів зворотних емульсій, здатність до розшарування в межах 1-120 хв.

2. Запропоновано для утворення промивної емульсії прямого типу на основі кам'яновугільної смоли і водного конденсату коксового газу використовувати в якості емульгатора лужний розчин фенолятів натрію.

3. Розроблена і випробувана в промислових умовах технологічна схема промивання міжтрубного газового простору ПГХ водосмоляною емульсією прямого типу. Досягнуто зниження вмісту смолистих в коксовому газі після ПГХ до  $0,3 \text{ г/м}^3$  і нафталіну до  $0,4 \text{ г/м}^3$ ; що сприяє зменшенню гідравлічного опору газової частини ПГХ нижче 500 Па.

4. Розроблений склад емульсії і спосіб розчинення нафталіну можуть використовуватися для збільшення рухливості при транспортуванні відкладень коксового газу, для періодичного промивання устаткування та ємностей, тощо.

5. За результатами досліджень отримано патент України на корисну модель № UA 120022 U від 25.10.17 (заявка № u 2017 02062 від 03.03.17).

6. Розробки Пастернака О.О. впроваджені в чинний технологічний процес охолодження газу на ПРАТ «АКХЗ» і ПРАТ «ЗАПОРІЖКОКС»; матеріали дисертаційної роботи використовуються у навчальному процесі на спеціалізованих кафедрах НТУ «ХП», Національного університету «Львівська політехніка» та «ДонНТУ».

6. Питання і зауваження, які виникли при розгляді дисертації та автореферату:

1. У розділі «Актуальність роботи»:

1.1. Стверджується, що інтенсивність парової інжекції при завантаженні коксових печей «видозмінює теплофізичні та інші властивості коксового газу».

У зв'язку з цим:

- що означає «видозмінює»?

- про які теплофізичні властивості йдеться?

- які властивості коксового газу приховані терміном «інші»?

1.2. «Коливання» характеристик охолоджуваного газу можуть призвести тільки до коливань характеристик кам'яновугільної смоли, а не до систематичного «зниження її густини і в'язкості».

1.3. Погіршення теплообміну і зростання гідравлічного опору ПГХ має одну і ту ж причину - відкладення на зовнішній поверхні стінок труб, боротьба з якими і складає актуальність роботи.

1.4. Що таке «емульсія прямого типу»?

До речі, чому в розділі «Актуальність» про неї кажуть «так звана «емульсія» (практично – механічна суміш)»?

У зв'язку з цим нагадаю, що якщо дрібні частинки одної речовини рівномірно розподілені між дрібними частинками іншої речовини, то ця суміш називається дисперсною системою.

Залежно від величини частинок ці системи носять різні найменування:

- якщо частинки - молекули, маємо справжні розчини (молекулярно-дисперсні системи);

- якщо частинки мають розмір  $10^{-6}$ - $10^{-4}$  мм, то маємо колоїдні розчини (колоїднодисперсні системи);

- при подальшому збільшенні розмірів частинок, дисперсні системи називають по-різному, в залежності від агрегатного стану речовини, що розчиняється, та розчинника. Зокрема, якщо вони - рідини, дисперсні системи називають емульсією.

Як видно, фундаментальна класифікація дисперсних систем використовує лише розмір часток і, додатково, агрегатний стан речовин, і не включає поняття «емульсія прямого типу».

За рахунок якої класифікаційної ознаки досягається згадане розширення класифікації дисперсних систем?

2. Згідно розділу «Мета і завдання»:

2.1. Метою наукової роботи не можуть бути «дослідження».

Судячи зі змісту виконаної роботи, з представленого формулювання мети слід виключити слова «дослідження, спрямовані на ...», так як вони знижують реальну цінність отриманих результатів.

2.2. Існують поняття «теплообмін при безпосередньому контакті» і «теплообмін через стінку».

Замінювати останній «поверхневим теплообміном» не можна - теплообмін через поверхню відбувається в обох згаданих випадках. Зауважимо, що кількість теплоти теплообміну визначається згідно характеристиками стінки (по теплопровідності її матеріалу, товщині, температурам сторін (тобто на двох поверхнях), а не поверхні, яка не має товщини:

$$Q_{т.о.} = \frac{\lambda}{\delta} (t_2 - t_1) \cdot S \cdot \tau.$$

### 3. У розділі «Наукова новизна»:

Формулювання наукової новизни повинно містити інформацію про те, що і як вдалося пояснити в механізмі досліджуваних явищ.

У представлених автором формулюваннях така інформація проглядається з труднощами, хоча в самій роботі є все для чіткого її викладу (стр.54, 55, 89, 102, 105, 112, 115, 118).

### 4. За формою:

4.1. У трьох розділах з п'яти (в 1-му (стор.37-39), у 2-му (стор.48) і в 3-му (стор.62-63)) у пунктах «Висновки по розділу» наведені тексти без розбивки на пункти, що, принаймні, незвично і, безумовно, незручно.

4.2. В черговий раз звертаю увагу пошукувачів та ради на те, що термін «методологія» означає «науку щодо методів».

При цьому маються на увазі методи масштабу, методи дедукції і індукції, детермінізму і випадковості, диференціального й інтегрального числення і ін. Тому назва розділу 2 «Основи методології дослідження» виглядає необгрунтованою претензією на щось більше, ніж опис використаних установок і експериментальних методів дослідження.

5.1. Обговорення питання достатньої стійкості емульсії № 4 представлено на стор.53 в опосередкованій формі, хоча очевидно, що «тривалість існування» цієї емульсії повинна порівнюватися з часом повного обміну в ПГХ рухомих фаз.

Чому дорівнює цей час? Він більше або менше 20 хв.?

5.2. Не ясно, які міркування дозволяють на основі графіків, представлених на рис. 3.2, зробити висновок про те, що «більш технологічно» використовувати пряму водну емульсію в присутності розчину фенолятів натрію. (див. стор. 54).

До речі, перерахування причин (на стор.55) вибору в якості емульгатору фенолятів (дифільна форма молекули, хороша розчинність у воді, поверхнево-активні властивості) мало переконливо: залишається неясною роль фенолятів в «компанії»: вода - смола - нафталін (як феноляти змінюють властивості перерахованих речовин).

6. У зв'язку з аналізом «кривих течії смоли ...» (див. рис. 4.1, 4.2) в черговий раз переконуєся в тому, що опис експериментальних даних рівнянням зв'язку  $y$ -ка з  $x$ -ом треба починати з найпростіших гіпотез.

В даному випадку це:

1. Зв'язок  $y$  с  $x$  - лінійний.

2. Відхилення, які спостерігаються від прямої лінії, за  $125 \text{ с}^{-1}$  на рис.4.1 і за  $140 \text{ с}^{-1}$  на рис.4.2 - результати «грубих» вимірювань, які повинні бути відкинуті. Перевірка цих гіпотез за даними рис.4.1 дає лінійну функцію, виду:

$$y = 0.114 + 0.0427x,$$

аналогічну побудованій за даними рис.4.2.

Висновок: навіть якщо смола газозбірника - рідина не ньютонівська, то, скоріш за все, бінгамовська, рух якої відбувається лише під дією напруги, що перевершує межу плинності. У цій області (см.рис.4.1) структура руйнується і рідина поводитья як ньютонівська.

Рівняння, наведене на рис.4.1, дає лінію, що наближається до прямої, тільки в інтервалі  $80 \div 180 \text{ с}^{-1}$ . Вихід за межі цього інтервалу, що і зроблено автором, супроводжується зростаючими відхиленнями від прямої.

7. З приводу рівнянь (4.3) і (4.4):

7.1. Де експериментальні дані, використані для знаходження коефіцієнтів цих рівнянь?

7.2. Чому ці рівняння мають форму трьох членів 2-го ступеню, хоча загальновідомо, що динамічна в'язкість рідин зменшується при зростанні температури експоненційно (см.Х.Кухлінг. Справочник по физике.М.: Мир, - 1983, стор.127)

7.3. Якщо припустити, що в'язкість в (4.3) і (4.4) представлена у сПз, то можна порівняти в'язкість смол при  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  за даними рис.4.1 і 4.2 і згідно рівн. (4.3) і (4.4):

за даними рис.4.1:  $\eta = 42.7 \text{ сПз}$

згідно рівн. (4.3):  $\eta = 35.17 \text{ сПз}$

за даними рис. 4.2:  $\eta = 24.3 \text{ сПз}$

згідно рівн. (4.4):  $\eta = 23.88 \text{ сПз}$ .

З урахуванням можливості уточнення лінійного опису даних, представлених на рис. 4.1, можна говорити щодо доброго збігу отриманих оцінок.

У зв'язку з цим необхідні коментарі до тексту на стор. 69 (2-ий абзац).

8. На стор. 73 в табл. 4.6 наведені величини коефіцієнтів кореляції між значеннями в'язкості сумішей, отриманими експериментально, і в розрахунках за рівнянням Рефутаса.

Рівень представлених значень коефіцієнтів кореляції ( $0,958 \div 0,985$ ) повністю суперечить графікам на рис. 4.3.

Що це означає??

У зв'язку з використанням здобувачем рівняння Рефутаса виникає запитання щодо природи численних коефіцієнтів рівняння (4.5).

Справа в тому, що рівняння загального характеру, придатні для опису систем різної природи, можуть включати в якості коефіцієнтів чисельні значення тільки універсальних фізичних постійних, наприклад, гравітаційну постійну, мольну газову постійну, обсяг молу ідеального газу за нормальних умовах і т.д.

Берусь стверджувати, що чисельні значення коефіцієнтів рівняння (4.5) не належать до універсальних фізичних постійних (див. стор. 843) В.Г. Кузьмичов. Закони та формули фізики (довідник). Київ. Наукова думка. 1989, 864 с.).

Це означає, що рівняння Рефутаса прив'язане до конкретних речовин (групам речовин) і умовам.

Чи відповідає вивчається здобувачем система цих умов? Судячи з рис. 4.3 абсолютно не відповідає! (Див. також текст під рис. 4.3).

Я би знову порадив здобувачеві перевірити найпростішу гіпотезу: якщо не адитивна в'язкість суміші, то адитивна її зворотна властивість - плинність.

В цьому випадку, маючи на увазі можливі відмінності густини компонентів, беремо кінематичну в'язкість коефіцієнтів і отримуємо вираз для кінематичної в'язкості суміші складу  $d_1 \div d_2$ :

$$\nu_{\text{см}} = \frac{1}{\rho_{\text{см}}} \left( \frac{\rho_1 \cdot \nu_1 \cdot \rho_2 \cdot \nu_2}{\rho_2 \nu_2 \cdot d_1 + \rho_1 \nu_1 \cdot d_2} \right),$$

при  $\rho_{\text{см}} = \rho_1 d_1 + \rho_2 d_2$ , де  $d_1$  і  $d_2$  – об'ємні частки компонентів у суміші.

9. З рис. 4.4 і 4.5 слід, що в'язкість води більше в'язкості смоли! Чи так це?

Як це узгоджується з текстом на стор. 82 (під рис. 4.6, на якому температурна залежність в'язкості чому то стала лінійною!).

До речі, вже на стор. 84 вона знову стає експонентною, але вже називається формулою Фогеля!



10. Про формулу Фогеля додамо, що незважаючи на свою «знаність», вона відрізняється від безіменної формули з довідника лише додатковим коефіцієнтом  $c$ , на величину якої здійснюється нічим не обгрунтоване перенесення початку координат по осі температури.

Зате при цьому:

1. Число ступенів свободи залишкового відхилення зменшується на одиницю, що в завданні з 4-ма експериментальними значеннями взагалі не дозволяє говорити про надійність знайдених оцінок коефіцієнтів  $a$ ,  $b$  і  $c$

2. Важко уявити собі, як формула Фогеля приводиться до лінійного вигляду! Так що, навіть при великому числі отриманих даних для оцінки коефіцієнтів  $a$ ,  $b$  і  $c$  тут не можна застосувати МНК.

У зв'язку з цим виникає питання: як знайдено значення:  $a = 2.1$ ,  $b = 138$  і  $c = 250$  в даній роботі?

Найпростіше задати довільне значення  $c$  (наприклад,  $c = 250$ , але мені більше подобається  $c = 273.15$ ) і, використовуючи МНК за даними табл. 4.13, знайти значення  $a$  і  $b$ !

В цьому випадку знаходиться, нехай мало надійне ( $f = 2$ ), але все ж остаточне квадратичне відхилення.

Хотілося б дізнатися, як зробив здобувач?

11. І, заодно, в якому сенсі формула Фогеля «спільномірна» з рівнянням Антуана?

12. Для використання рівняння Шредера – Ле Шательє при оцінці залежності розчинності речовин від температури, потрібно задавати температури і теплоти плавлення цих речовин.

Де в дисертації наводяться ці дані, а також коментарі з приводу відповідності досліджуваної системи властивостям ідеальних розчинів, до яких тільки і може бути застосовано рівняння Шредера – Ле Шательє? Важко прийняти текст під рис. 5.5. на стор. 92 в якості таких коментарів.

13. Що відомо про природу відкладень на нижніх секціях ПГХ (стор.94) (про температуру розм'якшення, груповий та елементний склад)?

14. Чи зміниться якість кам'яновугільного пеку та антраценової фракції, отриманих з смоли, яка контактувала з розчином фенолятів натрію?

15. Що відомо щодо гранулометричного складу дисперсної фази емульсій?

16. Чи проводилася оцінка розробленої технології промивання газового простору ПГХ зі зміною теплофізичних характеристик обладнання ПГХ?

#### Висновок

Наведені зауваження і питання не ставлять під сумнів одержані здобувачем результати і науково обґрунтовані висновки дисертації, які дозволили вирішити актуальну науково-практичну задачу - поліпшити підготовку коксового газу для вилучення цінних хімічних продуктів коксування за рахунок зрошення ПГХ новою промивною рідиною.

По темі і за змістом дисертація відповідає паспорту спеціальності 05.17.07 - «Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів» і належним чином оформлена

На підставі викладеного, враховуючи актуальність теми дисертаційної роботи, наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, вважаю, що робота Пастернака Олександра Олександровича «Удосконалення технології охолодження коксового газу дисперсними смоло-водо-конденсатними сумішами» повністю відповідає вимогам до кандидатських дисертацій, зокрема, п 9, 11, 12 та ін. чинної редакції «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 р. і її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.07 - хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів.

Офіційний опонент:

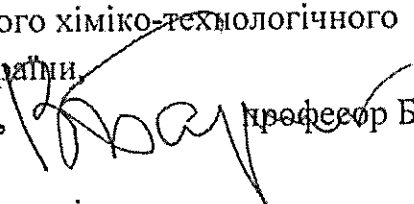
професор кафедри процесів,

апаратів і загальної хімічної технології

Українського державного хіміко-технологічного

університету МОН України

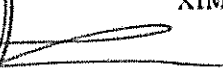
доктор технічних наук,

 професор Барський Вадим Давидович

Підпис Барського В. Д. засвідчую:



Секретар Вченої ради  
Українського державного  
хіміко-технологічного університету  
МОН України

  
Світлана О.В.