

У спеціалізовану вчену раду Д 64.822.01 при
Українському державному науково-
дослідному вуглехімічному інституті (УХІН)

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Мірошниченка Дениса Вікторовича «Розвиток теорії і практики використання окисленого вугілля для виробництва доменного коксу», подану на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – «Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів»

Дисертація Мірошниченка Дениса Вікторовича «Розвиток теорії і практики використання окисленого вугілля для виробництва доменного коксу» є завершеною самостійною роботою, яка містить нове розв'язання науково-практичної проблеми використання окисленого вугілля в шихтах для виробництва доменного коксу.

Актуальність теми дослідження.

Формування вугільної сировинної бази коксування в даний час характеризується наступними основними факторами:

– зростанням вимог до якості доменного коксу в зв'язку з широким впровадженням технологій вдування пиловугільного палива (ПВП) у доменні печі на металургійних підприємствах України;

– скороченням використання українського вугілля в сировинній базі коксохімічних підприємств у зв'язку з високим вмістом сірки, поганим хімічним складом мінеральної частини та виснаженням фактичних запасів найбільш цінного коксівного вугілля марок «Ж», «К» та «ПС»;

– розширенням географії імпорту коксівного вугілля, яке характеризується низьким вмістом сірки, сприятливим хімічним складом мінеральної складової, що забезпечує отримання коксу з необхідним значенням реакційної здатності (CRI) і післяреакційної міцності (CSR).

В сучасних умовах, одним з найбільш ефективних способів поліпшення стабільності роботи домennих печей є забезпечення високого ступеня рівномірності показників якості коксу, на який суттєвим чином впливає коливання показників якості вугілля, що надходить на підприємство.

Останнім часом почалися випадки різкого погіршення якості коксу, зокрема його механічної міцності, при незмінному марочному і компонентному складах вугільної шихти, що ймовірно викликано введенням до складу вугільної шихти окисленого вугілля.

Вхід № 55
16. 01. 2017 р.

Необхідно відзначити, що постачання вугілля залізничним та водяним транспортом може тривати до 45 діб, що призводить до його окиснення в тому чи іншому ступені.

Виходячи з цього, вирішення проблеми використання окисненого вугілля для виробництва доменного коксу на коксохімічних підприємствах України з метою забезпечення його якісних характеристик є актуальним.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій.

Обґрунтованість та достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, які захищаються, обумовлені глибоким та ретельним аналізом наявної науково-технічної інформації та підтвердженням гіпотези, яка розроблена на підставі теоретичних досліджень, експериментальними даними. В експериментальній частині роботи використані сучасні стандартизовані методи: визначення властивостей вугілля - ситовий, технічний і елементний аналізи; визначення спікливості і спікливої здатності вугілля - пластометрія, спучування, індекс Рогу, ділатометрія за Одібера-Арну та Гізелером; визначення теплоти згоряння, розмолоздатності, максимальної вологоємності, дійсної щільності, виходу хімічних продуктів коксування. Крім того, визначали тиск розпору, насипну щільність вугілля та вихід флотоконцентрату за розробленими в ДП «УХІН» методиками. Для визначення показника окиснення вугілля і шихт використовували: ГОСТ 8930-94 «Вугілля кам'яне. Метод визначення окиснення»; ASTM D 5263-93 «Метод визначення оптичної щільності лужних екстрактів бітумінозного вугілля для оцінки ступеня його окиснення», а також вдосконалений і стандартизований, при безпосередній участі автора, ДСТУ 7611:2014 «Вугілля кам'яне. Метод визначення окиснення і ступеня окиснення». Якість отриманого коксу оцінювали методами технічного аналізу, визначали його мікроструктуру (співвідношення анізотропної і ізотропної текстури), реакційну здатність, а також механічну і післяреакційну міцність. Статистичний аналіз отриманих результатів і розробку математичних рівнянь виконували за допомогою ліцензійної комп'ютерної програми Microsoft Excel. Основні положення роботи, а також результати експериментів і методи дослідження регулярно оприлюднювались в фахових наукових виданнях і доповідалися на наукових і науково-технічних конференціях, а саме:

- XIX-їй міжнародній науково-практичній конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (Україна, м. Харків, 2011 р);
- УП-їй та УШ-їй Міжнародній конференції «Стратегія якості у промисловості і освіті» (Болгарія, м. Варна, 2011, 2012 рр.);
- I-ой, III-їй і IV-їй Міжнародній науково-практичній конференції молодих вчених і фахівців в галузі проектування підприємств гірничо-металургійного комплексу та ресурсозбереження, захисту навколошнього середовища «Інноваційні шляхи модернізації

- базових галузей промисловості, енерго- і ресурсозбереження, охорона навколишнього природного середовища» (Україна, м. Харків, 2012, 2014 і 2015 рр.);
- VI-й, VII-й і VIII-й науково-технічних конференціях «Поступ в нафтопереробній та нафтохімічній промисловості» (Україна, м. Львів, 2012, 2014 і 2016 рр.);
 - XX-й Ювілейній міжнародній науково-практичній конференції «Казантіп - ЕКО-2012 Інноваційні шляхи вирішення актуальних проблем базових галузей, екології, енерго- та ресурсозбереження» (Україна, м. Щолкіно, 2012 р.);
 - III-й Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Україна, м. Дніпропетровськ, 2015 р.);
 - Всеукраїнській науковій конференції з міжнародною участю «Наукова Україна» (Україна, м. Дніпропетровськ, 2015 р.);
 - VIII Міжнародному науково-практичному форуму «Донбас 2020:перспективи розвитку очима молодих вчених» (Україна, м. Покровськ, 2016 р.)

Сформульовані в роботі висновки, наукові положення та рекомендації добре аргументовані, їх пояснення здійснюється на базі існуючих уявлень вуглехімії. Теоретичні висновки та рекомендації щодо використання окисненого вугілля підтверджуються тим, що вдосконалений метод визначення окиснення та ступеня окиснення вугілля стандартизовано та впроваджено на семи коксохімічних підприємствах України. Розроблені автором методичні рекомендації щодо використання окисненого вугілля при виробництві доменного коксу, які регламентують терміни його зберігання, оцінку ступеню окиснення, способи підготовки до коксування та допустимий вміст у вугільних шихтах, затверджені УНПА «УКРКОКС» і передані коксохімічним підприємствам України для практичного використання.

Структура, обсяг роботи.

Дисертація складається зі вступу, п'яти основних розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Повний обсяг дисертації становить 392 сторінки: 53 рисунка за текстом, 131 таблиці за текстом, 328 найменувань використаних літературних джерел на 38 сторінках, 43 додатка на 60 сторінках.

У **вступі** обґрутовано актуальність розв'язуваної наукової проблеми, сформульовано мету та основні завдання роботи, визначено об'єкт, предмет і методи досліджень, висвітлено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів, що виносяться на захист, а також наведено відомості про апробацію та публікацію результатів досліджень, особистий внесок автора.

У **першому розділі** дається загальна характеристика стану проблеми, наведено критичний огляд досліджень щодо окиснення вугілля, проаналізовано сучасні уявлення

про хімізм процесу окиснення, способи його вимірювання, вплив окиснення на технологічні властивості вугілля, якість коксу і вихід хімічних продуктів коксування, зміну температури вугілля у штабелі, граничні терміни зберігання вугілля, а також використання інгібіторів, захисних плівок-покріттів та ущільнення для запобігання окиснення вугілля. На підставі аналізу розглянутих матеріалів визначено основні напрямки подальшого дослідження.

У другому розділі наведені матеріали щодо вибору найбільш досконалого методу оцінки окиснення і ступеня окиснення вугілля. Зокрема, виконано порівняльний аналіз найбільш відомих методів оцінки окиснення вугілля, вибір та вдосконалення методу оцінки окиснення і ступеня окиснення вугілля, підібрано ефективний та безпечний відновник і розроблено стандартний зразок з фіксованою температурою зайнання.

У третьому розділі наведено результати дослідження процесу окиснення вугілля в лабораторних умовах, зокрема, визначення зміни складу і властивостей вугілля на різних стадіях його окиснення, кінетичних параметрів процесу окиснення вугілля, а також результати лабораторних коксувань вугільних шихт з різною відсотковою часткою окисненого вугілля. Встановлено, що швидкість процесу окиснення вугілля на початковій стадії лімітується процесом дифузії, а кокс, отриманий з вугільної шихти за участю окисненого вугілля, характеризується більшим вмістом ізотропного вуглецю і меншим анізотропного, що призводить до погіршення його міцності.

У четвертому розділі наведено результати дослідження процесу окиснення вугілля в промислових умовах, зокрема, визначення кінетичних параметрів, зміни пластично-в'язких властивостей вугілля і його коксівності, температури вугілля в штабелі. Розроблені науково обґрунтовані граничні терміни зберігання вугілля різної стадії метаморфізму, які рекомендовані для включення в ПТЕ коксохімічних підприємств.

У п'ятому розділі наведено результати розробки технологічних прийомів для зниження негативного впливу використання окисненого вугілля для виробництва доменного коксу, а також техніко-економічна оцінка отриманих результатів дисертаційної роботи. Розроблено «Методичні рекомендації щодо використання окисненого вугілля при виробництві доменного коксу». В них регламентовано питання, які стосуються приймання, зберігання, а також підготовки до коксування вугілля різного ступеня окиснення. Відповідно до розроблених рекомендацій планується введення в схему контролю якості вугілля, що надходить на підприємство, визначення показника його окиснення згідно з ДСТУ 7611:2014. Достовірність отриманих результатів необхідно періодично перевіряти за допомогою стандартного зразка підприємства з фіксованою температурою зайнання.

Наведені у **висновках** результати достатньо повно відображають суть дисертаційної роботи і мають практичне втілення.

Наукова новизна результатів, що отримані у дисертаційній роботі.

Аналіз дисертаційної роботи дозволяє зробити висновок, що автором у процесі досліджень отримані такі **основні наукові результати**:

1. Вперше встановлено, що процес окиснення вугілля незалежно від ступеню його метаморфізму, гранулометричного складу та температури окиснення складається з трьох основних стадій: початкової, інтенсивного окиснення і насищення.

2. Встановлено, що процес природного окиснення вугілля при його зберіганні в штабелях відкритого складу у літній та зимовий періоди задовільно описується узагальненим експоненціальним рівнянням гетерогенних реакцій Аврамі-Єрофеєва. Мінімальними значеннями константи швидкості окиснення і максимальними значеннями енергії активації характеризується вугілля марки «Ж».

3. Вперше виявлено, що вугілля марки «Ж» на початковій стадії окиснення покращує свою коксівність. Сформульовано і експериментально підтверджено гіпотезу, що поліпшення коксівності жирного вугілля при його природному окисненні відбувається внаслідок збільшення в'язкості утвореною окисненим вугіллям пластичної маси, а також збільшення об'єму продуктів деструкції, що, в кінцевому підсумку, призводить до зростання внутрішньо пластичного тиску і тиску розпору.

4. Експериментально доведено, що кокс, отриманий з вугільної шихти за участю окисненого вугілля, характеризується більшим вмістом ізотропного вуглецю і меншим – анізотропного, що пояснює підвищення його реакційної здатності, а також погіршення механічної та після реакційної міцності.

5. Вперше виявлено, що підвищення вологості вугілля крупністю від 0 до 100 мм, внаслідок окиснення, призводить до суттевого підвищення його насипної густини, у тому числі, у силосах закритого складу вугілля. Дано кількісна оцінка цієї залежності.

Прикладна цінність дисертації полягає в наступному:

1. Вдосконалений метод визначення окиснення та ступеня окиснення вугілля стандартизовано та впроваджено на 7 коксохімічних підприємствах України. Розроблено та передано коксохімічним підприємствам стандартний зразок, який характеризується атестованою температурою займання.

2. Розроблені науково обґрунтовані граничні терміни зберігання вугілля в закритих і відкритих вугільних складах основних коксівних марок у літній та зимовий періоди, які рекомендовані до внесення у Правила технічної експлуатації (ПТЕ) коксохімічних підприємств України.

3. Розроблено і випробувано в дослідно-промислових умовах спосіб запобігання зниженню якості доменного коксу, отриманого з використанням окисненого вугілля, який полягає в більш тонкому подрібненні окисненого вугілля (до 100 % вмісту класу 0–1 мм).

4. З метою запобігання руйнування силосів закритого вугільного складу та дозувальних бункерів рекомендовано контролювати об'єм закачаного в них окисненого вугілля. При отриманні вугілля з показником $\Delta t \geq 6$ °C, заповнення силосів закритого вугільного складу або дозувального відділення не повинно перевищувати 80 % за об'ємом. З урахуванням проведених досліджень для ПрАТ «АКХЗ», КХВ ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» і КХВ ПАТ «Євраз-Дніпропетровський завод ім. Петровського» розроблено Інструкції з обліку залишків вугільних концентратів у силосах закритого складу вугілля і дозувальних віддіlenь.

5. Метод оцінки ступеня окиснення вугілля впроваджено на ПрАТ «АКХЗ» у системі контролю якості шламів, що надходять на флотацію (клас менш 0,5 мм). Це дозволило своєчасно коригувати процес збагачення окисненого вугілля шляхом підбору ефективних реагентів для запобігання зниженню виходу концентрату.

6. Розроблено, затверджено УНПА «УКРКОКС» та передано коксохімічним підприємствам України Методичні рекомендації щодо використання окисненого вугілля для виробництва доменного коксу, які регламентують терміни його зберігання, оцінку ступеню окиснення, способи підготовки до коксування та допустимий вміст у вугільних шихтах.

7. Встановлено, що зниження показника окиснення шихти на 1 °C дозволить отримати додатковий прибуток в розмірі 0,86 грн., а відсів класу менш 0,5 мм в окисненому вугіллі – 1,82 грн. на 1 т використаної шихти.

8. Основні теоретичні положення та експериментальні дані дисертації використовуються в навчальному процесі на кафедрах металургійного палива та вогнетривів Національної металургійної академії України, технології переробки нафти, газу і твердого палива НТУ «ХПІ», хімічної технології переробки нафти і газу Національного університету «Львівська політехніка», хімічної технології палива Українського державного хіміко-технологічного університету, хімічних технологій Донецького національного технічного університету, а також використані при написанні здобувачем відповідного розділу Тома 1 «Довідника коксохіміка».

Рекомендації щодо впровадження результатів дисертації.

Коло практичного застосування результатів дисертаційної роботи, на мій погляд, не обмежується розглянутими в ній впровадженнями. Основні наукові і практичні результати, отримані автором, можуть бути використані на всіх вітчизняних

коксохімічних підприємствах при виробництві доменного коксу з використанням у складі шихти окисненого вугілля.

Загальна оцінка дисертаційної роботи.

Дисертація є завершеною науковою роботою, виконаною на достатньо високому науковому рівні. Всі розділи дисертації мають між собою логічний взаємозв'язок. Робота викладена чітко, лаконічно, сприймається однозначно і аргументовано. Дисертація за змістом, основними результатами, висновками і рекомендаціями повністю відповідає паспорту спеціальності 05.17.07 – «Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів».

За темою дисертаційної роботи опубліковано 48 наукових праць, у тому числі 33 статті в спеціалізованих наукових журналах (з них 18, що входять до міжнародної науково-метричної бази Scopus), 13 тез доповідей у збірниках матеріалів міжнародних конференцій, 2 патенти.

Автореферат з достатньою повнотою розкриває зміст дисертації.

Зауваження і запитання по дисертаційній роботі.

1. Потребує уточнення та більш деталізованого і конкретизованого пояснення, які фізичні, фізико-хімічні, структурні властивості та особливості вугілля автор пов'язує з поняттями «відновлене», «окиснене» вугілля, та як вони пов'язані з температурою зайнання Δt (показником окиснення).
2. Чому обрано саме температуру зайнання вугілля як показник окиснення та ступеня окиснення вугілля при наявності значної кількості інших показників, наприклад, порівняння по елементному складу.
3. На стор. 158 дисертації та на стор. 15 автореферату здобувач стверджує, що графічна залежність зміни ступеня окиснення в часі має s-подібну форму, характерну для гетерогенних реакцій. Що автор називає гетерогенною реакцією? Як тоді розуміти той факт, що при значенні константи $n=1$ в рівнянні (4.1) дисертації та рівнянні (3) автореферату це рівняння перетворюється в класичне рівняння, що характеризує незворотну гомогенну реакцію першого порядку? А яка реакція має місце при інших значеннях, наприклад $n=2$, $n=3$, і т.д.?

4. Певний сенс має висновок дисертанта про те, що вугілля марки «Ж» на початковій стадії окиснення покращує свою коксівність. Але в зв'язку з цим виникає аналогія з відомими фактами впливу швидкості підйому температури на спікливість (коксівність) жирного вугілля. Однак, вважаю, що робота значно виграла б, якби автор запропонував практично здійснімі на коксохімічному виробництві технічні прийоми поліпшення

коксівності окисненого вугілля та покращення механічної міцності отриманого за його участю доменного коксу.

5. Розроблений здобувачем спосіб запобігання зниження якості доменного коксу, отриманого з використанням окисненого вугілля, який полягає в більш тонкому подрібненні цього вугілля (до 100 % вмісту класу 0–1 мм), на мою думку, не має близької перспективи впровадження на більшості коксохімічних підприємствах України внаслідок відсутності можливості подрібнення окисненого вугілля окрім від вугільної шихти та відсутності устаткування, необхідного для такого подрібнення.

6. На підставі аналізу зміни кінетичних параметрів окиснення, спіklivosti, коксівності і температури вугілля різних марок в літній і зимовий періоди автором запропоновані граничні терміни його зберігання на відкритих та закритих вугільних складах коксохімічних підприємств України. На мій погляд, здобувач повинен був підкреслити, що чинні в Україні ДСТУ 3472:2015 «Вугілля буре, кам'яне та антрацит. Класифікація» та ГОСТ 25543–88 «Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам» поділяють кам'яне вугілля, яке можна використовувати для коксування, на значно більшу кількість марок, та не бере до уваги, що деякі марки вугілля поділяються, в свою чергу, на групи та підгрупи. Наприклад, здобувач не вказав такі марки вугілля, як ГЖП (газове жирне піснувате), ГЖ (газове жирне) згідно ДСТУ 3472:2015 та ГЖО (газовый жирный отощенный), ГЖ (газовый жирный), КЖ (коксовый жирный), КО (коксовый отощенный), КСН (коксовый слабоспекающийся низкометаморфизованный) и КС (коксовый слабоспекающийся) згідно ГОСТ 25543–88.

7. Аналіз формул розрахунку показників Δt (показник окиснення) і do (показник ступеня окиснення) згідно розробленого за участю Мірошниченка Д.В. ДСТУ 7611:2014 «Вугілля кам'яне. Метод визначення окиснення і ступеня окиснення» (формули 2.1. і 2.2., стор. 77-78 дисертації, та формули 1 і 2, стор. 8 автореферату) та графічної залежності між цими показниками (рис. 3.2, стор.114 дисертації та рис. 3, стор. 10 автореферату) показують, що ці показники взаємопов'язані, а коефіцієнти кореляції для індивідуального вугілля становить 0,98–0,99. Виходячи з цього, дисертанту необхідно було б більш докладніше пояснити, чим відрізняються ці показники, та дати конкретні рекомендації щодо використання цих показників у виробничій та дослідницькій практиці.

8. Хотілося б почути пояснення здобувача стосовно того, чим відрізняється «окиснення» вугілля від «горіння» вугілля з точки зору хімізму реакцій, що протикають? Ці два терміни зустрічаються в дисертації, але чіткого розділу між ними автор не дає.

9. Як здобувач пояснює роль води в комплексі умов, що визначають «окиснення» вугілля (виходячи з твердження, що вологе вугілля окиснюється швидше)?
10. В якій області протікає стадія інтенсивного окиснення вугілля і яку стадію характеризує рівняння Аврамі-Срофеса (формула (3) автореферату та (4.1) дисертації)?
11. Навіщо рівняння (4.1), що містить експоненту (стор. 158 дисертації), автор двічі логарифмує (стор.163) в десятичних логарифмах?
12. Чим матеріал, приведений в параграфі 3.2 (стор.134–136) докторської дисертації здобувача (включаючи використані формули (3.7), (3.8), (3.9) та результати цого дослідження відрізняються від матеріалів та результатів його кандидатської дисертації (розділ 3, стор.56, формули (3.1), (3.2), (3.3))? Теж саме питання стосується співпадіння рисунка 3.6 докторської дисертації (стор.136 докторської дисертації) та аналогічного рисунка 3.2 в кандидатській дисертації (стор.58 кандидатської дисертації) здобувача.
13. Не зрозуміло, навіщо здобувач приводить на стор.142 дисертації послідовність виводу формул (3.18)–(3.21), тим більше що в результаті приводиться формула (3.21), повністю аналогічна класичній формула Арреніуса!

Приведені вище зауваження не знижують високий науковий рівень роботи та не впливають на загальну позитивну оцінку.

Висновок про відповідність дисертації вимогам Департаменту атестації кадрів та ліцензування МОН України.

Після всебічного розгляду і детального аналізу дисертаційної роботи Мірошниченка Д.В. «Розвиток теорії і практики використання окисленого вугілля для виробництва доменного коксу», поданої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – «Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів», автореферату, опублікованих наукових праць та приведених в роботі додаткових матеріалів, можу зробити наступні висновки:

- дисертація повністю відповідає паспорту спеціальності 05.17.07 – «Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів»;
- тематична спрямованість роботи є актуальною, вона має велике науково-практичне значення, є перспективною з точки зору продовження розпочатих досліджень;
- дисертація є оригінальною, самостійною, цілісною, завершеною кваліфікаційною науковою роботою.

Вважаю, що за актуальністю та змістом, характером фактичного матеріалу, ступенем його якісного та кількісного аналізу, рівнем новизни, теоретичної і практичної значущості

результатів дослідження для науки і практики, загальним обсягом і якістю оформлення, реалізацією поставлених завдань, обґрунтованістю висновків та повнотою викладення одержаних результатів у публікаціях, дисертація Мірошниченка Д.В. «Розвиток теорії і практики використання окисленого вугілля для виробництва доменного коксу» повністю відповідає вимогам пп.. 9, 10, 12, 13, 14 “Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013р. №567, зі змінами, затвердженими постановами Кабінету Міністрів України від 19.08.2015р. №656, та від 30.12.2015р. №1159, які висуваються до докторських дисертацій, а Мірошниченко Денис Вікторович заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – «Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів».

Офіційний опонент,

Перший проректор Дніпродзержинського
державного технічного університету,

доктор технічних наук, професор

Б.М. Гуляев
В.М. Гуляев

Підпись д.т.н., професора Гуляєва В.М. на карті

Учений секретар Дніпродзержинського
державного технічного університету
к.с.н., доцент

13 січня 2017 р.

Л.М. Сорокіна
Л.М. Сорокіна