

ВІДГУК

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

Дисертаційна робота, що рецензується, присвячена широкомасштабним дослідженням впливу одного з потужніших природних чинників – повітряного окиснення – на властивості вугілля, яке використовується як складова частина шихт для коксування. Мета роботи передбачала розширення, поглиблення і систематизацію уявлень про процес окиснення коксівного вугілля різного ступеня метаморфізму та про зміну широкого кола його властивостей при зберіганні і підготовці вугілля до коксування. Заключним акордом дисертації повинні були стати науково-обґрунтовані рекомендації щодо ефективного оптимізованого використання окисненого вугілля у виробництві доменного коксу.

Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів (кожний з яких підсумовується висновками), загальних висновків, переліку використаних джерел з більш ніж 300 посилань та додатків, що свідчать про практичне застосування розроблених рекомендацій та безпосередню участь автора у дослідженнях.

У традиційному вступі викладено безсумнівні аргументи щодо своєчасності (**актуальності**) запланованої і виконаної роботи, найперший з яких - потреба металургійної промисловості у коксі високої якості, забезпечити яку здебільшого можна тільки певним складом шихти.

За більш ніж 200 років експлуатації Донецького кам'яновугільного басейну його поклади збідніли на якісне вугілля коксівної групи. Саме тому формування сировинної бази коксування у сучасних (вкрай непростих умовах) характеризується розширенням географії поставок коксівного вугілля з країн близького і далекого зарубіжжя. І ця тенденція, очевидно, з часом буде зростати. При цьому безумовно подовжується час перебування і контакт привозного вугілля з киснем повітря, що приводить до його окиснення, внаслідок чого змінюються певні характеристики

Вхід. № 43

13. 01. 2017 р.

вихідної сировини. А це безпосередньо впливає не тільки на енергетичні показники вугілля, але й на його здатність до коксування та на якість коксу. За цих обставин **стала конче потрібною** розробка оперативних методів контролю ступеня окиснення вугілля, а також встановлення його впливу на властивості отриманого коксу і інших продуктів коксування. Виникли і інші задачі – визначення впливу стадії метаморфізму і пов'язаних з нею особливостей молекулярної і надмолекулярної структури органічної маси на можливість використання того чи іншого вугілля, та багато, як поступово з'ясовувалась, інших чинників. В роботі чітко сформульовані **мета та згадані задачі** дослідження. Ретельне ознайомлення з дисертацією дозволяє стверджувати, що вони виконані.

Заплановані дослідження проводилися у рамках цілої низки НДР, перелік яких подано у вступі до дисертації та у додатках.

Наукова новизна дисертаційної роботи пов'язана і впливає, насамперед, з ретельного системного аналізу робіт щодо сучасних поглядів на хімізм окиснення вугілля, присвячених вивченню впливу окиснення на його технологічні властивості, в тому числі на здатність до коксування, можливостей запобігання окисненню та визначенню лімітованого терміну зберігання вугілля у різних умовах (**Розділ 1** дисертації). Огляд літератури слід визнати цілком професійним, з посиланнями на класичні роботи, виконані ще у 50-80- ті роки минулого століття, і аналізом сучасних робіт 2010-х. З цього огляду і аналізу логічно випливає необхідність розробки загальноприйнятого методу оцінки ступню окиснення вугілля.

Розділ 2 присвячений саме удосконаленню метода оцінки окисненості та ступеня окисненості вугілля, що потрапляє (може потрапити) на коксування. Результати базового методу ІГС – УХІН співставлено з даними інших методів визначення окисненості вугілля. Цікаво, що жоден з проаналізованих методів не є бездоганним, та жоден не корелює з базовим, обраним для удосконалення. (Питання про вибір базового методу для оцінки ступеня окиснення вугілля буде спеціально обговорено на захисті). Як позитив, відзначу, що автором ретельно відпрацьовано деталі цього методу (концентрація відновника, вплив зольності, рН рідини при збагаченні вугілля, маса наважки, розмір хімічного посуду тощо). З метою зниження токсичності відновного реагенту (бензидин), що використовувався в галузі до цього часу, автором обраний (з кількох досліджених) як аналогічний відновник (інгібітор?) п-толуїдин (хоча це теж досить токсична речовина), який мав певні переваги перед іншими.

Надалі було експериментально обрано (з низки альтернативних) і виготовлено стандартний атестований зразок з фіксованої температурою займання та надано його для використання діючим коксохімічним підприємствам України. Цей розділ є ключовим, на мій погляд, але до нього є і зауваження, і запитання (див. нижче).

Спосіб, який був удосконалений автором, впроваджений у практику через розробку Державного Стандарту України (ДСТУ 7611-2014 «Вугілля кам'яне. Метод визначення окислення та ступеню окислення»). Останній факт свідчить про **практичну цінність** роботи, яка безпосереднім чином пов'язана з її науковою новизною.

У **третьому розділі** подані результати досліджень процесу окиснення вугілля в лабораторних умовах. Автором запропоновано (для періоду лабораторного окиснення до 1000 хв при 140 °С, для дослідно-промислового до 200 діб при -1..+22 °С) виділяти 3 стадії процесу окиснення вугілля – початкову (в літературі аналог - індукційний період), інтенсивного окиснення та стадію насичення. Цей підхід можна віднести до **наукової новизни**, оскільки він дозволяє знайти критичні параметри для визначення граничних умов зберігання вугілля та прогнозувати якість коксу при певному частковому використанні окисненого вугілля в шихті.

Автором запропоновано використовувати кількісні критерії показника окиснення Δt та ступеню окиснення d_0 для розмежування початкової стадії окиснення та стадії інтенсивного окиснення, находячись на якій вугілля вже має суттєво гірші технологічні властивості. Експериментально показано, що введення такого вугілля в шихту приводить до підвищення її насипної щільності, зміни елементного складу (зниженню вмісту вуглецю і водню, зростанню - кисню), підвищенню виходу CO₂, пірогенетичної води та газу – на відміну від цільових продуктів коксохімії - коксу і коксохімічних продуктів, вихід яких падає.

Процес нативного окиснення вугілля при їхньому зберіганні у штабелях відкритого складу досліджено у **четвертому розділі** дисертаційної роботи. Показано, що згаданий процес задовільно характеризується рівнянням кінетики гетерогенних реакцій Аврамі-Єрофєєва (як і процес окиснення в умовах лабораторного експерименту), що дає можливість розрахувати величини енергії активації для вугілля різного ступеня метаморфізму та визначити найменш схильне до окиснення вугілля (марка Ж). Встановлено також цікавий і практично значущий факт, що жирне вугілля при зберіганні на складі терміном до 200

діб (на відміну від вугілля марок Г, К і ПС) не тільки не втрачає здатності до коксування, але й покращує свою «коксівність» (за показниками I_{40} та I_{10}).

Автором на основі низки експериментів запропоновано у якості основного критерія при визначенні лімітованого терміну зберігання вугілля використовувати показники коксівності, оскільки саме вони визначають якість металургійного коксу.

П'ятий розділ дисертації присвячений обґрунтуванню і формулюванню практичних рекомендацій щодо використання окисненого вугілля при виробництві доменного коксу та техніко-економічній оцінці результатів досліджень. Спеціальними дослідженнями показано, що розроблений автором метод оцінки ступеню окисненості дає можливість своєчасно скорегувати процес збагачення шламів шляхом застосування ефективних реагентів задля попередження зниження виходу концентрату через використання окисненого вугілля.

Оскільки з'ясувалося, що окиснення вугілля приводить до істотного зростання його насипної щільності, автором рекомендовано для запобігання руйнування силосів закритого вугільного складу та дозувальних бункерів через надходження окисненого вугілля, контролювати масу вугілля, що завантажується у силоси та наповнювати їх не більше, ніж на 80%.

Враховуючи обставини т.з. «непереборної сили» (маю на увазі вимушеність використовувати окиснене вугілля), Д.В.Мірошниченко обґрунтував і випробував реальний спосіб утилізації такого вугілля при підготовці шихти для коксування шляхом його тонкого подрібнення до певних розмірів часток.

Одним з основних результатів багаторічної важкої роботи автора стало створення «Методичних рекомендацій щодо використання окисненого вугілля при виробництві доменного коксу», які затверджені УНПА «УКРКОКС» та передані до виконання коксохімічним підприємствам України.

На основі одержаних нових знань про стадії окиснення вугілля, встановлення впливу окиснення на цілу низку показників вугільної сировини на кількість і якість виготовлено коксу автором **розраховано**, що навіть невелике зниження (на 1°C) показника окиснення складеної з різних компонентів шихти приведе до значного економічного ефекту.

Залишається сподіватися, що спеціалісти галузі зможуть оперативно регулювати склад шихти для коксування, керуючись розробленими «Методичними рекомендаціями...», що дозволить одержувати додатковий прибуток.

Розроблені автором теоретичні положення та численні експериментальні дані, а також практичні рекомендації щодо використання окисненого вугілля в коксохімічному виробництві (судячи з додатків Б11 - Б15) активно використовуються в лекційних курсах відповідного профілю провідними технічними ВНЗ України. Додаток Б16 свідчить про те, що окремі здобутки дисертанта, викладені у докторській дисертації, використано у Томі I «Довідника коксохіміка». Наведені аргументи свідчать як про суттєву наукову новизну результатів роботи, так і про її високу практичну значущість.

Велика багаторічна та багатогранна робота Д.В. Мірошніченка безсумнівно викликає позитивну оцінку.

Але було б нереально, якби до такої великої за обсягом і різносторонньої за напрямками праці не було питань та зауважень.

1. Вважаю не доцільною зайву деталізацію оглянутих в огляді методик хімічного визначення окисненості вугілля, і, навпроти, недостатньою висвітленість сутності бензидинового методу. Як у вашому випадку розуміти термін «відновлене вугілля»?
2. Який фізичний смисл (зміст) несе в собі показник $d_{\text{в}}$, що потребує 3-х вимірювань, а не 2-х для кожного зразка, як у випадку Δt ? Чому недостатньо використовувати один з них? Чи можна орієнтуватися при складанні шихти на показник O^{daf} , який завжди присутній у характеристиці вугілля, що поставляється на підприємства?
3. Суттєвим зауваженням може бути те, що для побудови декількох кореляційних залежностей та рівнянь використовувалась мала кількість експериментальних точок (здебільшого – 4).
4. Не можу погодитися з твердженням автора (стор. 234, внизу), що «...рассматривать температуру угля в штабеле в качестве критерия выбора сроков хранения углей представляется нецелесообразным». Швидше за все – недостатнім, про що трохи далі зізнається і сам автор – її потрібно контролювати згідно з ПТЕ.
5. Чи не протирічать наведені дані про негативний вплив окисненого вугілля м. «Ж» на властивості коксу (стор.14 а.р., табл.4) результатам подальших досліджень і загальним висновкам про те, що частково

окиснене жирне вугілля покращує свою коксівність і може бути використаний у складі шихти (стор. 4, 32 та ін)?.

6. Вважаю, що при поясненні впливу окисненості вугілля на численні технологічні параметри недостатньо використовувалися сучасні уявлення про надмолекулярну організацію ОМВ різного ступеня метаморфізму.
7. Аналіз автореферату дисертації виявив, що в його англomовній анотації додатковий можливий прибуток виражений тими ж величинами, що й у роботі, але помилково - в доларах США.

До незначних опісок та похибок можна віднести наступні:

1. На стор. 80 дисертації (1 абз.) замість «Гідроксиди» має бути написано «Гідропероксиди», а також замість «гЕмолитическим разрывом связи...» має бути написано «гОмолитическим...».
2. На стор. 175 дисертації передостанній абзац містить вираз «...при окислении поверхность угольных частиц приобретает гидрофобные свойства...», хоча насправді вона стає «гидрофильною».
3. Вираз «колеблемость» (стор. 236 дисертації, 2 абз.) є ненауковим, більш адекватним терміном буде, наприклад, «вариабельность».
4. Табл. 11, 12 автореферату (і відповідні табл. дисертації) доцільніше було б назвати «Результати флотації ..», а не «флотуємості».

Що стосується висновків дисертації, то вони відображають той факт, що поставлена мета досягнута та задачі роботи вирішені. Але їхнє формулювання потребує, на мій погляд, деякої корекції. Наприклад:

1. 4-й висновок – Не «Розроблено патент...», а розроблено спосіб і отримано патент на спосіб..»
2. 5-й висновок – Не «розроблено терміни .. зберігання..», а «визначено терміни зберігання на основі таких-то досліджень...»
3. 7-й висновок. Вважаю, що температура не може бути атестованою, атестованим може бути зразок з фіксованою температурою займання.
4. 12-й висновок – краще було б написати «Розраховано, що зниження ...приведе до..», а не «Встановлено...».

Зазначені зауваження жодним чином не впливають на загальну позитивну оцінку роботи та визнання значення дисертації для сучасної коксохімічної науки і суміжної промислової галузі.

Використання широкого комплексу сучасних і класичних методів дослідження та кваліфікована інтерпретація експериментальних даних в межах поставлених завдань привели автора до одержання **достовірних результатів** та дозволили зробити аргументовані висновки.

Можу стверджувати, що результатом цієї роботи є **вирішення важливої науково-технічної проблеми**, а саме – розроблено (створено) науково-обґрунтовані рекомендації з раціонального та гнучкого використання окисненого вугілля, яке наразі є вимушеним ресурсом коксохімічного виробництва, при виробництві доменного коксу.

Зазначу також, що результати досліджень за визначеною темою широко висвітлені в фахових вітчизняних (в тому числі у т.з. ВАКівських і у потрібній кількості) та зарубіжних виданнях (в тому числі 18 входять до бази Scopus). Апробація основних положень дисертації багаторазово і успішно відбувалася на професійних форумах різного рівня.

Отже, ретельно ознайомившись з цією великою і цікавою роботою, визнаючи її актуальність, доцільність, наукову новизну і практичну значимість, вважаю, що представлена дисертаційна робота цілком відповідає всім вимогам «Порядку присудження наукових ступенів...», які висуваються в Україні до докторських дисертацій, а її автор, Мірошниченко Денис Вікторович, заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.07.- Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів.

Голов. наук. співроб. відділу хімії вугілля

Інституту фізико-органічної хімії

і вуглекімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України

доктор хімічних наук, професор

 Т.Г. Шендрік

Особистий підпис проф. Т.Г.Шендрік засвідчує.

Заст. директора ІнФОВ НАН України

к.х.н.



 Г.Ф. Расенко