

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Харибіної Юлії Вячеславівни «Безвипальні вогнетриви на фосфатних зв'язуючих на основі композицій системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$ », представленій на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук зі спеціальності 05.17.11 – «Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів»

Актуальність теми.

Пріоритетним напрямком реалізації техніко-економічної політики держави щодо збереження та раціонального використання сировинних і паливно-енергетичних ресурсів у промисловому виробництві, зокрема у виробництві вогнетривких матеріалів і виробів, є вирішення проблем ресурсозбереження шляхом впровадження комплексу технологічних прийомів і способів, які забезпечують раціональне використання сировинних матеріалів, зниження енергоємності виробництва, зменшення техногенного навантаження на навколишнє природне середовище.

До прогресивних напрямків вирішення проблем ресурсозбереження у вогнетривкій галузі відносяться: економія сировинних матеріалів та підвищення ефективності використання зворотних відходів виробництва (брак виробів) і вторинних вогнетривів (лом відпрацьованих виробів), розробка і впровадження енергозберігаючих технологій, які передбачають зниження температури термічної обробки виробів. Тому тема дисертаційної роботи, яка спрямована на розробку речовинних і зернових складів шихтових матеріалів з використанням зворотних відходів виробництва і вторинних вогнетривів, технологічних параметрів виготовлення безвипальних мулітокорундових вогнетривів із комплексом заданих фізико-хімічних показників властивостей і високим рівнем адаптаційної здатності до умов експлуатації у футеровках теплових агрегатів є актуальною для розвитку вогнетривкої промисловості України.

Підтвердженням актуальності теми дисертаційної роботи є її зв'язок з науковими програмами, планами і темами: дисертаційна робота виконувалась в рамках держбюджетної науково-дослідної роботи (ДР № 0117U004887) і господарсько-договірної роботи (№ 53583).

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації. Основні наукові положення дисертаційної роботи базуються на сучасних уявленнях щодо будови системи

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$ та підтверджуються отриманими результатами теоретичних та експериментальних досліджень і встановлених закономірностей з використанням термодинамічного методу дослідження багатокомпонентних систем та взаємодоповнюючих методів проведення наукових досліджень, стандартних методик визначення фізико-хімічних показників властивостей експериментальних зразків і виробів. Висновки і рекомендації у дисертаційній роботі містять найбільш важливі наукові та практичні результати досліджень та узгоджені з науковими положеннями, які виносяться на захист; включають кількісні показники отриманих результатів щодо будови системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$ та значень фізико-технічних показників властивостей мулітокорундових вогнетривів розроблених складів; включають рекомендації щодо наукового та практичного використання одержаних результатів.

Достовірність результатів досліджень.

Використання термодинамічного та геометро-топологічного методів дослідження багатокомпонентних систем; взаємодоповнюючих сучасних методів проведення наукових досліджень: рентгенофазового, диференційно-термічного і петрографічного аналізу; стандартних методів хімічного аналізу вогнетривких матеріалів та визначення фізико-технічних показників властивостей вогнетривів; математичного методу планування експерименту з використанням програмного продукту «Statistica 7.0» підтверджує достовірність результатів теоретичних та експериментальних досліджень, отриманих у роботі.

Наукова новизна одержаних результатів.

На основі теоретичних досліджень чотирикомпонентної системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$ здобувачем вперше створено базу термодинамічних констант сполук досліджуваної системи та проведено термодинамічний аналіз спряжених реакцій і визначено комбінації співіснуючих фаз; за результатами тетраедрації системи вперше встановлено, що в області субсолідуса вона розбивається на 45 елементарних тетраедрів; побудовано топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів системи та надано повну геометро-топологічну характеристику фаз систем і визначено найбільшу ймовірність існування фаз S (466,28), AP (442,94), C_3APS_2 (407,12), A_3S_2 (323,99) та область складів системи, найбільш прийнятну для виробництва високоглиноземистих вогнетривів (склади елементарного тетраедру $\text{A--A}_3\text{S}_2\text{--C}_3\text{P--A}_3\text{P}$); на підставі

результатів теоретичних досліджень отримано нові наукові дані щодо субсолідусної будови чотирикомпонентної системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$, які дозволяють прогнозувати змінення фазового складу в перерізі «мулітокорундовий вогнетрив – шлак» в умовах високих температур експлуатації вогнетривів, що визначає хімічну стійкість виробів до дії агресивного середовища. На підставі проведених досліджень встановлено взаємозв'язок у системі «склад – структура – властивості» та науково обґрунтовано, що використання у складі вогнетривких мас лому мулітокорундових виробів поліфракційного складу, вогнетривкої глини і ортофосфорної кислоти в якості зв'язуючого компоненту забезпечує формування дрібнопористої однорідної структури вогнетриву і отримання мулітокорундових виробів, які після низькотемпературної термічної обробки при $300\text{ }^\circ\text{C}$ характеризуються відкритою пористістю 21 % і межею міцності при стиску 16 МПа та відкритою поруватістю 16 %, межею міцності при стиску 57 МПа після випалу при $1380\text{ }^\circ\text{C}$.

Практичне значення одержаних результатів.

Розроблені склади мас і технологічні параметри ресурсозберігаючої технології виробництва безвипальних мулітокорундових вогнетривів на основі лому мулітокорундових виробів. Науково-технічна новизна розроблених складів підтверджена патентом України на корисну модель №116829 «Композиція для виготовлення вогнетривких виробів».

В умовах ТОВ «Дружківський вогнетривкий завод» згідно з розробленими технологічними параметрами здійснено виготовлення дослідно-промислової партії мулітокорундових вогнетривів, які характеризувалися комплексом заданих фізико-технічних властивостей. Результати роботи передані для використання ДУ «НІОХІМ» під час розробки вихідних даних на проектування і техніко-комерційних пропозицій у виробництві вапна під час випалу карбонатвміщуючої сировини у вапняно-випальних печах.

Результати теоретичних та методологічних розробок впроваджено у навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП».

Аналіз змісту роботи.

Дисертаційна робота складається зі вступу, 6 розділів, висновків, 7 додатків. Повний обсяг дисертації становить 155 сторінок; 35 рисунків по

тексту та 23 рисунки на 11 окремих сторінках; 21 таблиця по тексту та 6 таблиць на 6 окремих сторінках; 7 додатків на 28 сторінках; список використаних літературних джерел з 132 найменувань на 15 сторінках.

Зміст дисертаційної роботи характеризується логічним та послідовним вирішенням задач досліджень, поставлених згідно до мети, науково аргументованим аналізом отриманих результатів теоретичних та експериментальних даних, встановлених закономірностей та аналітичних залежностей, отриманих з використанням математичних і статистичних методів.

Текст дисертаційної роботи викладено грамотною технічною мовою, стиль викладання науковий, чіткий, лаконічний та доступний для сприйняття. Висновки до кожного розділу і дисертації в цілому відображають суть виконаних досліджень і тісно пов'язані з їх змістом.

У вступі автором обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету, задачі науково-дослідної роботи, викладено наукову новизну та практичну значимість роботи, означено особистий внесок здобувача, наведено відомості щодо апробації роботи та надано загальну характеристику дисертаційної роботи.

В першому розділі розглянуто сучасні напрямки розвитку вогнетривкої галузі, які спрямовані на впровадження енерго- та ресурсозберігаючих технологій виробництва ефективних видів вогнетривів нового покоління; визначено пріоритетність технологічних розробок щодо виготовлення безвипальних вогнетривів на основі багатокomпонентних складів, що містять промислові відходи та фосфатні зв'язки; визначено доцільність виготовлення і застосування безвипальних вогнетривів у футеровках теплових агрегатів, призначених для випалу карбонатомісної сировини, зокрема в шахтних печах при виробництві вапна.

На підставі детального розгляду конструктивних особливостей шахтних печей, умов експлуатації вогнетривів у робочому шарі футеровки різних зон агрегату, які відповідають певним температурним умовам та фізико-хімічним процесам, що протікають при випалі вихідної сировини, визначено перспективність використання для футеровки високотемпературної зони теплового агрегату мулітокорундових вогнетривів.

Розглянуто широкий спектр сучасних видів вогнетривів для футеровки шахтних печей, фізико-технічні властивості вогнетривів різних виробників, у

тому числі і закордонних; проаналізовано механізм зносу вогнетривів різного хіміко-мінералогічного складу та визначено переваги використання безвипальних вогнетривів на фосфатних зв'язках.

На підставі аналізу технологічних параметрів виготовлення вогнетривів на фосфатних зв'язках визначено основні фактори, що впливають на фізико-хімічні процеси взаємодії шихтових матеріалів з фосфатною зв'язкою і формування структури виробів у взаємозв'язку з їх експлуатаційними характеристиками.

Автор роботи достатньо глибоко вивчив, систематизував та виклав дані щодо будови системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ та її підсистем; узагальнив дані науково-технічної літератури та визначив перспективність даної системи для отримання безвипальних мулітокорундових вогнетривів з покращеними експлуатаційними властивостями; встановив недостатню вивченість будови системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$, що обмежує теоретичні можливості прогнозування продуктів процесів фазоутворення та проектування складів нових видів вогнетривів на основі цієї системи.

На підставі аналізу даних науково-технічної літератури автором обґрунтовано основні напрямки та задачі досліджень.

У **другому розділі** наведено характеристику хімічного складу вихідних матеріалів, методів експериментальних досліджень і приладів, які призначено для дослідження фізико-хімічних процесів та структурно-фазових перетворень, визначення показників властивостей експериментальних зразків. Проведено дослідження мінералогічного складу основних сировинних матеріалів, фізико-хімічних процесів перетворення різних видів глинистої сировини – каоліну марки КО-1 і глини марки ДН-2 в процесі термічного нагрівання до $1050\text{ }^\circ\text{C}$; наведено методики розрахунків при вивченні багатокомпонентних систем.

Третій розділ присвячено дослідженню будови багатокомпонентної системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$. Досліджено субсолідну будову системи, проведено її тетраедрацію, проведено розбивку системи на елементарні тетраедри та побудовано топологічний граф взаємозв'язку між тетраедрами і визначено геометро-топологічні характеристики фаз системи. Розраховано коефіцієнти залежності теплоємності від температури для ряду сполук, що утворюються в системі, та створено базу термодинамічних констант сполук системи. На підставі виконаних теоретичних досліджень уточнено субсолідну будову системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$, визначено області складів, найбільш

придатних для проектування складів вогнетривких мас в технології виробництва високоглиноземистих вогнетривів.

Четвертий розділ містить результати досліджень щодо розробки технологічних параметрів ресурсозберігаючої технології виготовлення безвипальних мулітокорундових вогнетривів на основі композицій системи $Al_2O_3-SiO_2-CaO-P_2O_5$. На першому етапі досліджень здобувачем в якості базового зернового і речовинного складу шихтових матеріалів обрано склад технологічного регламенту підприємства ТОВ «Дружківський вогнетривкий завод». На підставі аналізу результатів експериментальних досліджень щодо визначення впливу виду глинистої складової (каолін КО-1 або глина ДН-2) та вмісту ортофосфорної кислоти у складі мулітокорундових мас у діапазоні варіювання 5 – 17 % на змінення показників властивостей експериментальних зразків після термообробки при температурах 300 °С і 1380 °С у взаємозв'язку з їх мінералогічним складом встановлено доцільність використання у складі шихтових матеріалів глини ДН-2 при вмісті ортофосфорної кислоти в кількості 7 – 8 % та необхідність оптимізації зернового складу лому мулітокорундових виробів фракції 4 – 0 мм шляхом варіювання співвідношення вузьких фракцій.

В подальших дослідженнях обрано інтервали варіювання кількісного вмісту лому фракцій 3 – 1 мм, 1 – 0,2 мм і менше 0,2 мм у складі шихти, встановлено закономірності щодо впливу тиску пресування експериментальних зразків в діапазоні 20 – 40 МПа на змінення показників властивостей мулітокорундових термооброблених зразків та визначено, що тиск пресування 30 МПа забезпечує покращення ущільнення мас при формуванні та сприяє досягненню збалансованих характеристик механічної міцності і відкритої пористості зразків при температурах термообробки 300 °С і 1380 °С.

За результатами реалізації симплекс-гратчастого методу планування експерименту отримано поліноміальні моделі в системі «склад – властивість», побудовано їх графічні інтерпретації, проведено ретельний аналіз закономірностей змінення властивостей експериментальних зразків та визначено область гранулометричних складів лому, яка забезпечує досягнення необхідного поєднання показників властивостей зразків, як після низькотемпературної термообробки, так і після випалу при 1380 °С.

З використанням рентгенофазового аналізу визначено мінералогічний склад зразків обраного оптимального поліфракційного складу лому після термообробки при температурах 300 °С і 1380 °С та визначено вплив процесів

фазоутворення при спіканні матеріалу на формування низькопористої механічно міцної структури композиту, що забезпечує досягнення значень відкритої поруватості зразків менше 17 % і межі міцності при стиску 57 МПа.

П'ятий розділ присвячено моделюванню змінення фазового складу у перерізі «вогнетрив – шлак», що представляє науковий і практичний інтерес з точки зору прогнозування змінення фазового складу вогнетриву в умовах високих температур експлуатації та оцінки шлакостійкості виробів як одного з основних факторів експлуатаційного ресурсу футеровок теплових агрегатів.

На підставі результатів теоретичних досліджень щодо будови системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$ (розділ 3), даних хімічного аналізу шлаку і вогнетриву розробленого складу виконано розрахунок фазового складу в перерізі «шлак – вогнетрив» в окремих елементарних тетраедрах та надано їх характеристику; визначено тетраедр певного хімічного складу та побудовано топологічний граф системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$. Узагальнюючи результати моделювання змінення фазового складу в перерізі «мулітокорундовий вогнетрив – шлак» в системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$ переконливо доведено, що мулітокорундовий вогнетрив, виготовлений згідно до розроблених технологічних параметрів, характеризується високою хімічною стійкістю до дії шлакового розплаву, що утворюється при випалі карбонатвміщуючої сировини.

З використанням петрографічного методу аналізу зразків, термооброблених при температурах 300 °С і 1380 °С, та порівняння їх структурно-фазових особливостей встановлено формування однорідної дрібнопористої структури композитів, що забезпечує комплекс фізико-технічних показників властивостей мулітокорундових вогнетривів та їх високу адаптаційну здатність до умов експлуатації.

У шостому розділі представлено результати промислового випробування розроблених технологічних параметрів щодо виготовлення безвипальних мулітокорундових вогнетривів в умовах підприємства ТОВ «Дружківський вогнетривкий завод», наведено дані порівняльних характеристик дослідних вогнетривів і виробів вітчизняних та закордонних виробників, які підтверджують створення ефективних вогнетривів з комплексом фізико-хімічних показників властивостей, які відповідають рівню вимог до якості мулітокорундових вогнетривів.

Сформульовані в роботі **висновки** відповідають змісту проведених досліджень та тексту дисертаційної роботи, відбивають основні наукові

результати роботи та визначають наукову значущість отриманих здобувачем результатів.

Слід зазначити, що кожний з 6 розділів дисертаційної роботи має логічну завершеність, а структурні частини внутрішньо пов'язані між собою та становлять органічну єдність. Комплекс проведених теоретичних та експериментальних досліджень в роботі (хімічних, фізико-механічних та структурно-фазових методів досліджень) характеризує здобувача, як науковця високого фахового рівня. Не викликає сумніву самостійність виконання автором дисертаційної роботи.

Перелік використаних літературних джерел містить наукові роботи, присвячені питанням, які вирішувались у дисертаційній роботі.

У додатках наведено акти випуску дослідно-промислової партії безвипальних мулітокорундових вогнетривів, використання результатів дисертаційної роботи ДУ «НІОХІМ», впровадження матеріалів роботи в навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП»; приведено патент України на корисну модель №116829 «Композиція для виготовлення вогнетривких виробів»; дані щодо розрахунку теоретичного фазового складу в перерізі «шлак – вогнетрив».

Повнота викладення основних результатів роботи в наукових працях та оцінка змісту автореферату.

Основні положення і наукові результати дисертаційної роботи опубліковано в 17 наукових працях, з яких 6 статей в спеціалізованих наукових виданнях України, 1 стаття в міжнародному журналі, 10 тез доповідей на міжнародних і вітчизняних наукових та науково-технічних конференціях; отримано 1 патент України на корисну модель.

Зміст автореферату повністю відповідає розділам дисертаційної роботи та основним положенням дисертації і достатньо повно відображає основні наукові результати, отримані здобувачем.

Оформлення дисертаційної роботи відповідає вимогам до оформлення дисертацій згідно до наказу Міністерства освіти і науки України №40 від 12.01.2017р.

Зауваження до дисертаційної роботи.

1. В розділі 1 доцільно було б більш детально розглянути фізико-хімічні аспекти взаємодії вогнетривких глинистих матеріалів з ортофосфорною кислотою.

2. В розділі 2 (п. 2.1, стор. 38) відсутні дані щодо розподілу вузьких фракцій у гранулометричному складі лому мулітокорундових виробів марки МКВ-72 фракції 4 – 0 мм, який використовувався при проведенні досліджень щодо розробки складів мас (розділ 4, п. 4.1, стор. 68).

3. При аналізі результатів диференційно-термічного аналізу глинистих матеріалів (розділ 2, п. 2.2, рисунок 2.1 і 2.2, стор. 41 і 42) бажано було б навести на кривих ДТА температури, що відповідають максимумам ендо- та екзотермічних ефектів.

4. Чим пояснюється вибір температури термообробки дослідних мулітокорундових зразків 300 °С і випалу 1380 °С?

5. За результатами визначення фазового складу зразків після випалу 1380 °С (розділ 4, стор. 96, рисунок 4.35) встановлено, що в його мінералогічному складі присутні сліди кварцу і ортофосфату алюмінію (AlPO_4). Якими фізико-хімічними процесами це пояснюється, і яка температурна область стабільності AlPO_4 ?

6. З даних таблиці 6.1 (розділ 6, стор. 109) і таблиці 2 (стор. 13 автореферату) незрозуміло чому автор проводить порівняння показників властивостей вогнетривів різних виробників із характеристиками розробленого вогнетриву лише при температурах випалу? Крім того, відсутні дані щодо вмісту P_2O_5 у складі розробленого вогнетриву і значень температури деформації виробів.

7. При проведенні досліджень щодо моделювання змінення фазового складу у перерізі «вогнетрив – шлак» (розділ 5) доцільно було б провести визначення шлакостійкості мулітокорундового вогнетриву розробленого складу за відомими методиками, дослідити макро- і мікроструктуру та мінералогічний склад вогнетриву на границі контакту «вогнетрив – шлак» та порівняти отримані дані з результатами моделювання фазового складу.

Проте зазначені зауваження не знижують наукову та практичну цінність проведених досліджень, не піддають сумніву основні наукові результати і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

Висновок

Розглянувши дисертаційну роботу Харибіної Юлії Вячеславівни «Безвипальні вогнетриви на фосфатних зв'язуючих на основі композицій системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$ », яка подана на здобуття наукового ступеня

кандидата технічних наук, що вона є завершеною науково-дослідною роботою, в якій отримані нові науково обґрунтовані положення, що базуються на достовірних даних теоретичних та експериментальних досліджень, результатом якої стало вирішення важливих наукових та практичних задач, спрямованих на розробку ресурсозберігаючої технології виробництва якісних безвипальних мулітокорундових вогнетривів на основі лому вогнетривких виробів, які за показниками властивостей відповідають умовам експлуатації у футеровках теплових агрегатів для випалу карбонатвміщуючої сировини.

Вважаю, що за актуальністю теми, ступенем обґрунтованості наукових положень, достовірністю, науковою новизною, теоретичною та практичною цінністю, висновків, сформульованих в дисертації, повнотою їх викладення в опублікованих працях, представлена дисертаційна робота відповідає паспорту спеціальності 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів та вимогам п.п. 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів» затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013р., що ставляться до кандидатських дисертацій, а її автор Харибіна Юлія Вячеславівна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів.

Офіційний опонент, кандидат технічних наук, доцент кафедри металургійного палива та вогнетривів Національної металургійної академії України

Пісчанська В.В.

Особистий підпис к.т.н., доцента Пісчанської В.В. засвідчую:

Вчений секретар
Національної металургійної академії
України, к.т.н., проф.



Потап О.Ю.