

ВІДГУК

офіційного опонента

Геворкяна Едвіна Спартаковича

на дисертаційну роботу Левадної Світлани Вікторівни

«Кобальтвмісний глиноземистий цемент на основі відходів хімічної промисловості»,

представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії

за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія

Актуальність теми

В різних галузях промисловості, де використовуються високотемпературні агрегати, спостерігається тенденція зростання обсягів випуску і застосування вогнетривких цементів з використанням відходів, що забезпечує значну економію сировинних, енергетичних і трудових ресурсів. До числа найбільш вивчених вогнетривких в'язучих відноситься глиноземний цемент, який є основою для розробки неформованих вогнетривів. Головною перевагою глиноземистих цементів є використання їх в різних галузях виробництва: металургійній, хімічній: при розробці та впровадженні високоінтенсивних технологічних процесів, що протікають в умовах підвищених температур, тисків, агресивних середовищ, як конструкційні і теплоізоляційні матеріали, при заміні дорогих штучних вогнетривів на жаростійкі бетони з глиноземистих цементів, в будівництві: при аварійних роботах, при отриманні спеціальних цементів; при зимовому бетонуванні та ін. Неформовані матеріали, які експлуатуються в умовах одночасного впливу високих температур агресивних середовищ, повинні мати високі показники вогнестійкості, термостійкості, шлако- і корозійної стійкості.

Виробництво глиноземистого цементу пов'язано з певними труднощами в зв'язку з відсутністю на Україні родовищ основного компонента (бокситу), що входить до складу глиноземистого цементу.

На даний час особлива увага приділяється розробкам нових ефективних вогнетривких неформованих матеріалів спеціального призначення на основі глиноземистих цементів, отриманих з використанням відходів хімічних підприємств, які мають комплекс заданих експлуатаційних характеристик.

Промислові відходи з великим вмістом оксиду алюмінію розглядаються як високоякісна техногенна мінеральна сировина, яка придатна для повторного використання.

На підприємствах хімічної промисловості на багатьох стадіях виробництва використовуються кобальтмолібденові каталізатори, нанесені, найчастіше, на алюмінатний носій, які після використання в промислових процесах не знаходять подальшого застосування. Однак, завдяки наявності у їх складі понад 70 мас. % Al_2O_3 такі матеріали можна запропонувати для подальшого використання як вихідну сировину у виробництві глиноземистих цементів, а наявність у їх складі вогнетривкої кобальтової шпінелі додатково підвищуватиме температуру їх експлуатації.

Тому дисертаційна робота Левадної С.В., яка спрямована вирішення науково-практичної задачі розробки складів глиноземистих цементів з підвищеними експлуатаційними характеристиками з використанням відходів хімічної галузі промисловості на основі композицій чотирикомпонентної системи $CaO - CoO - Al_2O_3 - MoO_3$, є актуальною та перспективною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» у рамках держбюджетних тем МОН України «Розробка дисперсійно зміцнених композиційних карбідкремнієвих та цирконійвмісних матеріалів підвищеної зносостійкості» (ДР № 0115U000536), «Розробка стійких до окиснення та зносу наноструктурованих зразків безвипалюваних пресованих та неформованих вогнетривів з використанням органо-неорганічних комплексів та модифікаторів» (ДР № 0117U004887), «Розроблення наукових основ ефективного використання енергоносіїв і техногенних ресурсів в технологіях композиційних, керамічних та скломатеріалів для сучасних технічних об'єктів» (ДР № 0120U001009), в яких здобувач була виконавцем окремих етапів.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій,

сформульованих в дисертаційній роботі Левадної С. В., є високою і базується на аналізі наукової та патентної літератури, використанні методично обґрунтованого комплексу фізико-хімічних методів досліджень отриманих матеріалів (рентгеноструктурний, диференційно-термічний, петрографічний), застосуванні сучасних математичних методів планування експерименту.

Достовірність результатів досліджень.

Достовірність результатів теоретичних досліджень підтверджується результатами відповідних експериментальних досліджень.

Наукові результати дисертаційної роботи впроваджені у виробництво та використані у навчальному процесі кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» зі спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія, що підтверджується відповідними актами впровадження, які наведені в дисертаційній роботі.

До основних нових наукових результатів дисертації слід віднести наступне:

- теоретично обґрунтовано та експериментально доведено одержання високоміцних вогнетривких глиноземистих цементів на основі композицій чотирикомпонентної оксидної системи $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ з використанням відходів водоочищення та відпрацьованих каталізаторів ПрАТ «Сєверодонецьке об'єднання Азот»;

- вперше проведено розрахунок коефіцієнтів рівняння залежності теплоємності від температури для бінарних CoAl_2O_4 , CoMoO_4 і трикомпонентної сполуки $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$;

- уточнено субсолідусну будову трикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ з урахуванням трикомпонентної сполуки $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ та встановлено, що вона розбивається на 9 елементарних трикутників. Оптимальним з точки зору отримання глиноземистих цементів є трикутник $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$, який містить фази, що мають значні ймовірності існування та високі температури плавлення;

- вперше встановлено субсолідусні будови трикомпонентних молібдатних систем $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{MoO}_3$, $\text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$, $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ та вивчено субсолідусну будову чотирикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$,

визначено оптимальну область для отримання глиноземистих цементів, обмежену сполуками $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoMoO}_4 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$;

– вперше встановлено особливості протікання процесів фазоутворення та проведено дослідження продуктів гідратації розробленого глиноземистого цементу.

За результатами рентгенофазового аналізу встановлено, що основними кристалічними фазами глиноземистого цементу є гідроалюмінати кальцію складу C_2AH_8 , гідроксид алюмінію, гідрокарбоалюмінат, а також негідратовані сполуки алюмінату кальцію CaAl_4O_7 і кобальту CoAl_2O_4 , що забезпечує подальшу рекристалізацією і зміцнення структури цементного каменю.

Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання.

Розроблено склади глиноземистих цементів з використанням відходів як вихідних сировинних матеріалів з міцністю при стиску у віці 28 діб твердіння – 63,0 МПа та склади вогнетривких бетонів з використанням різних видів заповнювачів виробництва ПАТ «Дружківський вогнетривкий завод». Встановлено, що за експлуатаційними показниками бетонні зразки не поступаються кращім імпортованим аналогам і рекомендовані для створення складних монолітних футеровок з температурою експлуатації до 1600 °С.

Практична цінність полягає у використанні результатів досліджень:

1) у ТОВ НВП «Домінанта» (м. Константинополь) – випущено експериментальну партію глиноземистих цементів з використанням відходів

2) ТОВ «Сервісний центр «Вогнетривсервіс»» (м. Дніпро) – проведено промислові випробування розроблених бетонів;

3) в Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» (м. Харків) впровадженні у практику навчального процесу кафедри «Технологія кераміки, вогнетривів, скла та емалей» НТУ «ХП».

Повнота викладення результатів досліджень дисертації в опублікованих працях.

Результати досліджень опубліковані у 16 друкованих працях: 1 монографія; 2 статті у виданнях, які входять до наукометричної бази Scopus, 3 статті у фахових наукових журналах України, 4 статті у закордонних фахових виданнях та 6 у матеріалах наукових конференцій.

Участь здобувача у роботах, що опубліковані у співавторстві, зазначена у дисертаційній роботі.

Опубліковані матеріали повністю відображають зміст дисертації та відповідають вимогам пункту 11 «Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 р. № 167.

Оцінка змісту дисертаційної роботи

Дисертаційна робота Левадної С. В. складається з анотації двома мовами вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, 5 додатків.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету і задачі дослідження, показано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, зазначено зв'язок дисертації з науковими планами та темами, приведена апробація дисертаційної роботи.

В першому розділі наведено огляд сучасної наукової та патентної літератури щодо одержання нових видів та складів вогнетривких цементів та бетонів на їх основі з використанням відходів промисловості, розглянуто будови бінарних та трикомпонентної систем, що входять до складу чотирикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$, обрано напрям теоретичних і експериментальних досліджень, здійснено постановку задач дисертаційної роботи.

В другому розділі наведена характеристика вихідних сировинних матеріалів, обґрунтовано можливість використання відходів в технології в'язучих матеріалів; визначено вибір методик експериментальних досліджень, та розрахункових методів, використаних для виконання дисертаційної роботи.

В третьому розділі наведені результати теоретичних та експериментальних досліджень будови потрійних систем $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{MoO}_3$, $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$, $\text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ та чотирикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ в області субсолідуса, та визначено область, оптимальну з точки зору отримання глиноземистих цементів.

В четвертому розділі представлені результати розробки технології глиноземистих цементів на основі композицій чотирикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ з використанням відпрацьованих носіїв каталізаторів та

відходів водоочищення ПрАТ «Сєверодонецьке об'єднання Азот». Досліджені процеси фазоутворення у сировинних сумішах та проведені дослідження продуктів гідратації розробленого глиноземистого цементу з застосуванням рентгенографічного, мікроскопічного методів аналізу.

В п'ятому розділі представлені результати одержання та експериментального дослідження вогнетривких бетонів на основі розробленого глиноземистого цементу з різними заповнювачами з високими характеристиками міцності, зниженою уявною поруватістю та підвищеними термомеханічними властивостями.

Висновки до розділів та за результатами роботи сформульовані чітко та відповідають змісту дисертаційної роботи.

Список використаних джерел із 170 найменувань досить повний і включає вітчизняні та зарубіжні публікації.

Анотація відображає основний зміст дисертації та достатньо повно розкриває наукові результати та практичну цінність роботи.

Дисертація є завершеною працею, яка містить нові наукові результати.

Академічна доброчесність

Порушень академічної доброчесності в дисертації та наукових публікаціях, у яких висвітлені основні наукові результати дисертації, не виявлено.

По дисертаційній роботі можна зробити наступні зауваження:

1. Декілька видів глиноземистого цементу вироблялося експериментальним цементним заводом у Харкові, але це не відображено у аналітичному обзорі.

2. Чим пояснюється відсутність на рентгенограмах випалених зразків сполук молібдену, які присутні у складі каталізатору?

3. Бажано було б визначити змінення вогнетривкості бетону в залежності від вмісту в'язучого, що дозволило б розширити інтервал рекомендованих температур експлуатації бетонів на синтезованому цементі.

4. Для вогнетривких бетонів слід було б провести визначення таких технологічних властивостей як шлако- та метало стійкість.

5. Послідовність утворення фаз при розгляді процесу формування складу клінкеру отриманого цементу слід було б підтвердити термодинамічними розрахунками.

ВИСНОВОК

Дисертаційна робота Левадної Світлани Вікторівни «Кобальтвмісний глиноземистий цемент на основі відходів хімічної промисловості» за своїм змістом відповідає спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія. Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, що розв'язує важливу науково-практичну задачу, яка полягає в розробці складів глиноземистих цементів з високими експлуатаційними характеристиками на основі сполук системи $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ з використанням відходів хімічної промисловості та бетонів на їх основі.

Дисертаційна робота відповідає вимогам пунктів 10, 11, 12 «Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 06 березня 2019 р. № 167, а здобувач Левадна Світлана Вікторівна, заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.

Офіційний опонент, доктор технічних наук, професор кафедри інженерії вагонів та якості продукції Українського державного університету залізничного транспорту, м. Харків
доктор технічних наук, професор

Едвін ГЕВОРКЯН

27.04.202



Особистий підпис
засвідчую _____ 20__ р.
Завідуючий канцелярією
УкрДУЗТ

Edvin Gevorgyan
Olena Olykhovska