

## Рецензія

рецензента к.т.н., доцента Сінкевич Ірини Валеріївни на дисертаційну роботу Владимиренко Владислави Віталіївни «Теоретичні та практичні засади використання показника питомого електричного опору для контролю готовності коксу» подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161-Хімічні технології та інженерія

### **1. Актуальність теми**

Необхідною умовою забезпечення високої якості коксу є його готовність, що забезпечується належним технологічним режимом коксування та в кінцевому підсумку визначається ступенем впорядкованості макромолекулярної структури коксу у вигляді графітоподібних блоків, а сам кокс набуває властивостей напівпровідника.

Зі збільшенням готовності коксу кількість електронів, здатних ставати носіями струму, збільшується, і електричний опір коксу зменшується одночасно з поліпшенням комплексу його споживацьких властивостей.

Але кокс використовується не лише в доменних печах, а і в низці інших виробництв – ливарному, феросплавному, цукровому, вапновому, агломераційному тощо. Тому існують достатньо значні споживачі коксу, для яких техніко-економічні показники виробництва поліпшуються за використання коксу не з меншим, а, навпаки, з підвищеним питомим електричним опором. Серед таких в першу чергу слід зазначити феросплавне виробництво.

Отже, робота, спрямована на розвиток наукових основ і уявлень щодо об'єктивної характеристики готовності коксу за допомогою його питомого електричного опору та отримання коксу із заданими властивостями, в тому числі за питомим опором, для використання різними споживачами, є вельми актуальною.

### **2. Зв'язок роботи з науковими програмами та темами.**

Дисертаційна робота виконана на кафедрі «Технології переробки нафти, газу та твердого палива» Національного технічного університету «ХП», в рамках наступних науково-дослідних робіт: «Оцінка технологічної ефективності проведення ремонтів та технологічного стану коксових батарей №2, 5 і 6 ПРАТ «ЗАПОРІЖКОКС» (№держ.реєстр.: 0123U101869) та «Розробка стандартного зразка коксу доменного для визначення показників реакційної здатності та післяреакційної міцності» (№держ.реєстр.: 0123U101720).

**3. Наукова новизна одержаних результатів** полягає в розробці теоретичних та практичних засад використання показника питомого електричного опору для контролю готовності коксу, а саме:

1. Теоретично обґрунтований взаємозв'язок питомого електричного опору зі структурою коксу.

2. Вперше висловлена гіпотеза, що діелектричні властивості вугілля зумовлені наявністю в бічних ланцюгах його макромолекули великої кількості  $\sigma$ -зв'язків, утворених атомами вуглецю в стані  $sp^3$ -гібридизації, які характеризуються значною шириною забороненої енергетичної зони і тому електрони цих зв'язків не можуть потрапити до зони провідності та стати носіями електричного струму.

3. На підставі того, що за коксування вугільні макромолекули практично повністю позбуваються бічних ланцюгів і тому переважна частина вуглецю в коксі знаходиться у вигляді конденсованих поліароматичних структур, для яких характерна  $sp$ -гібридизація електронних оболонок вуглецевих атомів, при цьому половина валентних електронів бере участь у створенні  $\pi$ -зв'язків, електронні хмари яких орієнтовані за площинами, перпендикулярними шарам конденсованих вуглецевих структур, висловлене припущення, що саме такі електрони, які мають значно меншу ширину забороненої зони, порівняно слабо пов'язані із ядрами атомів та можуть досить легко переходити в зону провідності, стаючи таким чином носіями електричного струму.

4. Вперше теоретично обґрунтований та експериментально підтверджений експоненціальний характер залежності питомого електричного опору коксу від кінцевої температури коксування.

5. Вперше експериментально визначені числові параметри зазначеної залежності, що дає можливість прогнозувати питомий електричний опір коксу, отриманого за різних кінцевих температур коксування.

#### **4. Практична цінність одержаних результатів та рекомендації щодо їх подальшого використання**

1. Удосконалена методика визначення питомого електричного опору коксу, що дало можливість суттєво (на кілька порядків) підвищити точність отримуваних результатів вимірювання.

2. Визначений раціональний рівень кінцевих температур коксування для отримання коксу із заданими значеннями питомого електричного опору, призначеного для використання різними споживачами.

3. Розроблені технологічні параметри отримання коксу із заданими значеннями питомого електричного опору, призначеного для використання різними споживачами.

4. Економічна ефективність використання доменного коксу з низькими значеннями питомого електричного опору полягає у зменшенні витрати коксу на виплавку чавуну та підвищенні продуктивності доменних печей. Застосування у феросплавному виробництві спеціального коксу з більшими значеннями питомого електричного опору дозволяє знизити витрату рудних матеріалів та електроенергії і збільшити виробництво продукції. Середньозважена ефективність використання в національному господарстві

коксу з різними значеннями питомого електричного опору, визначена за обсягами використання коксу в різних виробництвах, становить 464,48 грн./т коксу.

5. Основні теоретичні положення та результати експериментальних досліджень, викладені в дисертації, використовуються у науково-дослідній діяльності Державного підприємства «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут» (ДП «УХІН», Додаток Б) та в навчальному процесі на кафедрі технологій переробки нафти, газу та твердого палива Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» (Додаток В).

#### **5. Повнота викладення матеріалів дисертації в наукових працях, які опубліковані автором.**

За результатами дослідження дисертаційної роботи опубліковано 17 наукових праць, в тому числі 1 статтю у періодичних наукових виданнях, які включені до наукометричних баз Scopus та Web of Science і 6 статей у наукових виданнях, включених до переліку наукових фахових видань України; 10 тез доповідей на міжнародних науково-технічних конференціях.

#### **6. Аналіз змісту дисертації. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертації**

Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, яка містить анотацію, зміст, перелік позначень та символів, перелік скорочень, п'ять розділів, висновки, список використаних джерел та додатки.

Дисертаційна робота спрямована на розвиток наукових основ і уявлень щодо об'єктивної характеристики готовності коксу за допомогою його питомого електричного опору та отримання коксу із заданими властивостями, в тому числі за питомим опором, для використання різними споживачами.

Об'єкт дослідження – процес утворення коксу із різними значеннями питомого електричного опору.

Предмет дослідження – вугілля та вугільні шихти і отриманий з них за різної кінцевої температури кокс із різними значеннями питомого електричного опору.

Мета - на підставі виконання теоретичних та експериментальних досліджень вирішити важливе науково-практичне завдання, яке характеризується науковою новизною і має практичне значення – розроблення науково-технологічних основ об'єктивної оцінки готовності коксу за величиною його питомого електричного опору.

В дисертаційній роботі вирішене важливе науково-практичне завдання, яке характеризується науковою новизною і має практичне значення, а саме – розроблено наукові та практичні основи використання показника питомого електричного опору для контролю готовності коксу – винайдені обґрунтовані методи прогнозу питомого електричного опору коксу в залежності від

кінцевої температури коксування та визначення належного рівня кінцевої температури коксування для отримання коксу із заданими властивостями для потреб різних споживачів.

В експериментальній частині роботи використані сучасні стандартизовані методи визначення властивостей коксу – технічний (Ad, Sdt, Vdaf) аналіз, визначення механічної міцності, уявної та дійсної щільності, пористості. Питомий електричний опір визначали за ДСТУ 8831:2019 «Кокс. Метод визначення питомого електричного опору коксу кам'яновугільного», реакційної здатності CRI та післяреакційної міцності CSR – за ДСТУ 4703:2006 (ISO 18894:2006, MOD) «Кокс. Метод визначення індексу реакційної здатності (CRI) та міцності залишку коксу після реакції (CSR)».

Статистичний аналіз отриманих результатів та розробка математичних залежностей виконувалася за допомогою ліцензійної комп'ютерної програми Microsoft Excel.

У вступі обґрунтована актуальність задач дослідження, показаний зв'язок роботи з науковими темами, сформульовані мета та основні задачі роботи, наведено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, відзначено особистий внесок здобувачки, подані дані про апробацію результатів роботи.

В першому розділі показано, що необхідною умовою забезпечення високої якості коксу є його належна готовність, що в кінцевому підсумку визначається ступенем впорядкованості макромолекулярної структури у вигляді графітоподібних блоків. Кокс при цьому набуває властивостей напівпровідника та його питомий електричний опір зменшується. Головним фактором, який впливає на це, є кінцева температура коксування, тобто, це - об'єктивний показник, що характеризує готовність коксу.

В другому розділі охарактеризовано удосконалений прилад для визначення питомого електричного опору коксу за ДСТУ 8831:2019, що дозволило значно знизити похибку отримуваних результатів та використати цей прилад для дослідження залежності опору коксу від кінцевої температури.

Для отримання коксу за різних кінцевих температур використовували електричну піч ДП «УХІН». Визначений перелік методик, необхідних для вивчення властивостей отриманого коксу.

В третьому розділі показано, що згідно із зонною теорією твердих тіл електропровідні властивості матеріалу визначаються енергією електронів та їх можливістю здійснювати роботу проти сил зв'язку з ядрами атомів. Для цього енергія електронів має перевищувати звичайний максимальний рівень (т.зв. «рівень Фермі») на певну величину, яку називають шириною забороненої зони.

Вугілля є діелектриком через наявність в бічних ланцюгах його макромолекули великої кількості  $\sigma$ -зв'язків, утворених вуглецем у стані  $sp^3$  гібридизації, що характеризуються значною шириною забороненої енергетичної зони (до 6 eV) і тому електрони цих зв'язків практично не

можуть потрапити до зони провідності та стати носіями електричного струму.

За коксування внаслідок глибокого крекінгу макромолекули практично повністю позбавляються бічних ланцюгів. Тому переважна частина вуглецю в коксі знаходиться у вигляді конденсованих поліароматичних структур, для яких характерна  $sp$ -гібридизація електронних оболонок вуглецевих атомів. При цьому половина валентних електронів бере участь у створенні  $\pi$ -зв'язків. Ці електрони мають значно меншу ширину забороненої зони, тому вони порівняно слабо пов'язані з ядрами атомів і можуть досить легко ставати носіями струму.

Носіями електричної провідності в коксі є впорядкований вуглець графітоподібних блоків, електрони якого забезпечують власну провідність, та мінеральні речовини коксу –  $r$ -елементи з меншою, ніж у вуглецю валентністю – домішкова (т.зв. «діркова») провідність. Згідно з даними теоретичного аналізу, як власна, так і домішкова електропровідність напівпровідників швидко зростають з температурою, змінюючись за експоненціальним законом.

Для реального коксу цей закон порушуватиметься через термохімічні перетворення вуглецевої речовини. Однак на завершальних стадіях коксоутворення, коли практично відбуваються лише поліконденсаційні процеси удосконалення структури, впливом цих перетворень можна знехтувати та як робочу гіпотезу прийняти зменшення опору коксу за зростання температури згідно з експоненціальним законом. Це вимагає експериментальної перевірки.

В четвертому розділі лабораторними коксуваннями виробничої шихти ПрАТ «ЗАПОРІЖКОКС» в електричній печі конструкції ДП «УХІН» встановлено, що підвищення кінцевої температури коксування закономірно сприяє зростанню готовності коксу та ступеня впорядкованості його структури. Це виявляється у збільшенні міцності коксу (зростанні опору подрібнювальним зусиллям та післяреакційної міцності, зменшенні стираності), зростанні щільності та поруватості, зниженні реакційної здатності, виходу летких речовин та питомого електричного опору. Зростання кінцевої температури сприяє поглибленню термохімічних поліконденсаційних процесів, що виявляється у втраті додаткової кількості низькомолекулярних продуктів, наслідком чого є деяке зниження виходу валового коксу та його сірчистості.

Експериментально підтверджена гіпотеза про експоненціальний характер залежності зменшення питомого електричного коксу зі збільшенням кінцевої температури коксування. Обробка отриманих експериментальних даних дозволила визначити числові характеристики цієї залежності.

Встановлений раціональний рівень кінцевих температур коксування за отримання коксу для різних напрямків його використання. Так, за отримання доменного коксу з питомим електричним опором не більше 0,1 Ом·см рівень кінцевих температур коксування має бути не нижчим за 957 оС, що в цілому

відповідає практиці коксохімічного виробництва. Для отримання доменного коксу з меншим питомим опором потрібна більша температура, а для отримання феросплавного коксу з більшим питомим електричним опором потрібний менший рівень температур.

В п'ятому розділі аналіз технологічних вимог споживачів до коксу з різними рівнями питомого електричного опору дозволив розробити раціональні технологічні параметри виробництва коксу із заданими значеннями ПЕО, зокрема доменного коксу з низьким опором та феросплавного коксу з високим опором. Для виробництва високоякісного доменного коксу з низькими значеннями ПЕО необхідні: високі спікливість та коксівність шихти на основі добре спікливого вугілля марок Ж та К; тиск розпору вугільної шихти за коксування не більше 7 кПа; швидкості коксування не більше 24 мм/годину; кінцева температура коксування – 1050-1100 оС; максимальний рівень температур в опалювальній системі – не вище 1410 оС. Технологічними особливостями отримання феросплавного коксу з високими значеннями питомого електричного опору мають бути: використання вугільних шихт на основі газового вугілля; підвищення швидкості коксування до рівня 27-29 мм/годину з відповідним зменшенням оборотів печей; кінцева температура коксування -  $930 \pm 30$  оС; максимальний рівень температур в опалювальній системі – 1360-1380 оС.

В шостому розділі показано, що середньозважена ефективність використання коксу з різними значеннями питомого електричного опору, визначена за обсягами використання коксу в різних виробництвах, становить 464,48 грн./т коксу.

Висновки сформульовано чітко, вони повністю висвітлюють отримані результати та відповідають поставленим завданням дослідження. За своїм рівнем висновки повністю відповідають вимогам, які висуваються до результатів дисертації на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Список використаних джерел достатньо повно охоплює предметну галузь та відображає опрацювання автором значної кількості сучасних вітчизняних та закордонних джерел.

Додатки до роботи містять матеріали досліджень, що не увійшли в основну частину.

## **7. Достовірність отриманих результатів та висновків**

Достовірність отриманих результатів зумовлено поставленими метою та завданнями, а також використанням відповідної методології дослідження. Крім того, достовірність заявлених положень обґрунтовується комплексним підходом у вивченні визначеного об'єкта, що також зумовлює і низку певних методів, які були використані в процесі дослідження.

**8. Оформлення дисертації, дотримання вимог академічної доброчесності та повнота викладення наукових положень і результатів в опублікованих працях.**

Дисертація виконана з дотримання вимог академічної доброчесності, отримані результати дають підстави говорити про оригінальність роботи. У тексті містяться авторські ідеї, і не виявлено використання ідей інших науковців без посилання на їх роботи.

Дисертаційна робота має логічну структуру. Основні висновки повністю відповідають поставленим завданням дослідження та логічно витікають з отриманих результатів дослідження.

Проведено перевірку дисертації на наявність академічного плагіату, отримані результати свідчать про високу індивідуальність дисертаційної роботи. Використання результатів, отриманих іншими науковцями супроводжується відповідними посиланнями на відповідні джерела.

Всі основні положення та найбільш важливі наукові результати дисертації, опубліковані в необхідному обсязі у фахових наукових виданнях України та закордонних періодичних виданнях, пройшли відповідну апробацію на міжнародних та всеукраїнських науково-практичних конференціях.

Основні матеріали дисертаційної роботи представлені в 17 наукових працях, в тому числі 1 стаття у періодичних наукових виданнях, які включені до наукометричних баз Scopus та Web of Science і 6 статей у наукових виданнях, включених до переліку наукових фахових видань України; 10 тез доповідей на міжнародних науково-технічних конференціях. Усі публікації містять результати роботи автора на окремих етапах виконання дисертаційної роботи та відображають основні її положення і висновки.

## **8. Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.**

1. У другому розділі дисертації, бажано було б навести програму дослідження.
2. Було б доцільно розрахунок економічної ефективності прийнятих рішень винести в додатки.
3. В роботі можна було б привести залежність впливу гранулометричного складу досліджуваних коксів на показник питомого електричного опору.
4. Вважаю, що цікаво було б навести порівняльну оцінку кількох показників, за якими визначається готовність коксу.
5. В роботі присутня невелика кількість стилістичних помилок.**9.**

## **Висновки.**

Представлена дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, яка містить нові науково-обґрунтовані результати. У дисертації розв'язано актуальну науково-прикладну задачу, яка має важливе значення для галузі знань 16 «Хімічна інженерія та біоінженерія». Тема і зміст дисертації відповідають спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія».

Отже, враховуючи актуальність теми, отримані результати та певну практичну значущість вважаю, що дисертаційна робота Владимиренко



Владислави Віталіївни «Теоретичні та практичні засади використання показника питомого електричного опору для контролю готовності коксу» відповідає вимогам 6, 7, 8, 9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціальної вченої ради Закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» від 12.01.2022 р. № 44 та вимогам до оформлення дисертації МОН України від 12.01.2017 № 40, а сам автор, Владимиренко Владислава Віталіївна, заслуговує присудження їй наукового ступеня доктора філософії зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія».

Рецензент – професор кафедри технологій  
переробки нафти, газу та твердого палива  
Національного технічного університету  
«Харківський політехнічний інститут»,  
к.т.н., доцент



Ірина СІНКЕВИЧ

