

## ВІДЗИВ

офіційного опонента на дисертаційну роботу Тітова Тараса Сергійовича «Підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв хімічним вилученням сірковуглецю із бензольної фракції», представленої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека

### Актуальність обраної теми

Актуальність теми дисертаційної роботи обумовлена погіршенням екологічного стану довкілля відходами підприємств коксохімічної галузі, відсутністю промислово розробленої технології виділення сірковуглецю із бензольної фракції (далі БФС) та можливістю хімічної модифікації сірковуглецю такими нуклеофільними реагентами як аміни, нижчі спирти та меркаптани в лужному середовищі з отриманням потенційних додатків до індустриальних олив, що дозволить підвищити екологічну безпеку коксохімічних виробництв та зекономити матеріальні і енергетичні ресурси на виготовлення нових додатків.

В рамках проведеної роботи здобувачем були виділені, досліджені та хімічно модифіковані лужні солі N,N-діалкілдитіокарбамінової, метилксантогенової та етилтрітіокарбоненової кислот у відповідні координаційні сполуки деяких 3d-металів. Актуальність такого підходу можна розглядати як в площині підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв та раціонального використання наявних матеріальних ресурсів, так і в створенні та дослідженні нових додатків до індустриальних олив, що має велике прикладне значення.

Таким чином, в роботі вирішується важливе наукове завдання – хімічне вилучення сірковуглецю із БФС шляхом отримання кінцевих метал-хелатів деяких 3d-металів та їх використання як протизношувальних і антифрикційних додатків до індустриальних олив.

### Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

В дисертаційну роботу ввійшли результати досліджень, в яких здобувач брав участь як виконавець протягом 2010 – 2015 років відповідно до державної науково-дослідної роботи Міністерства освіти і науки України «Наукові основи мінімізації техногенних ризиків в умовах виробництва енергоносіїв із органічних відходів» (2010 – 2013 роки, № держ. реєстрації 0111U001106) та науково-дослідної роботи «Розробка ресурсо- та енергозберігаючих технологій

ІНХХВ АН У

Вхідний № 29

« 09 »

03

2016.

переробки екологічно небезпечних промислових та побутових відходів» (2014 – 2015 роки, № держ. реєстрації 0114U004690).

### **Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій**

Наукові положення та висновки за результатами досліджень в дисертаційній роботі коректно обґрунтовані та спираються на основні закони органічної та координаційної хімії і не суперечать основним положенням загальної хімічної технології.

### **Достовірність результатів дисертаційної роботи**

Достовірність отриманих експериментальних даних забезпечується використанням сучасних фізико-хімічних методів аналізу: газової хроматографії, атомно-абсорбційної спектроскопії, ІЧ-спектроскопії дифузного відбиття; квантово-хімічних методів розрахунку для синтезованих метал-хелатів, а також випробуваннями отриманих сполук на різноманітних машинах тертя.

### **Наукова новизна**

Вперше досліджено хімічне вилучення сірковуглецю із БФС коксохімічних виробництв взаємодією з нижчими спиртами та етилмеркаптаном в лужному середовищі, а також дістав подальшого розвитку метод хімічного вилучення сірковуглецю із БФС взаємодією з первинними та вторинними амінами.

Вперше встановлено ряди протизношувальної та антифрикційної активності для отриманих дитіокарбаматів, ксантогенатів та комплексних сполук деяких 3d-металів з іншими сульфурвмісними лігандами, що дозволить отримати мастильні композиції із заздалегідь прогнозованими триботехнічними властивостями.

Вперше встановлено взаємозв'язок протизношувальних властивостей досліджених додатків від ковалентності хімічного зв'язку в координаційних сполуках Купруму(II) та Цинку з сульфурвмісними лігандами.

Встановлено, що при хімічній взаємодії сірковуглецю БФС з алкіламонієвими солями арил- та алкілфеноксикарбонових кислот екотоксичність продуктів реакції зменшується в 77,6 – 144,0 рази порівняно з вихідними речовинами.

### **Практичне значення одержаних результатів**

Практичне значення полягає в розробленні технологічної схеми хімічного вилучення сірковуглецю із БФС, що дозволить у випадку її впровадження у виробництво підвищити екологічну безпеку коксохімічних підприємств

України. Встановлено також можливість практичного використання синтезованих та виділених метал-хелатів деяких 3d-металів на основі діалкілдитіокарбамінової та метилксантогенової кислот як протизношувальних та антифрикційних додатків до індустриальних оливо. Розроблена технологічна схема хімічного вилучення сірковуглецю із БФС була апробована на дослідно-промисловій установці з отриманням натрієвої солі діетилдитіокарбамінової кислоти з виходом 94,3 %. Крім того, результати досліджень використовуються в навчальному процесі Вінницького національного технічного університету під час викладання дисциплін хімічного спрямування студентам напряму підготовки 6.040106 – «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування».

#### **Коротка характеристика роботи**

Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, що містять 19 рисунків та 43 таблиці, висновків, списку використаних джерел (288 найменувань) та додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 188 сторінок, з яких основний зміст викладено на 108 сторінках.

У *вступі* дисертантом обґрунтовано актуальність роботи, визначено мету, задачі, об'єкт та предмет досліджень, охарактеризовано наукову новизну та практичне значення результатів дисертаційної роботи. Наведено дані щодо особистого внеску здобувача та апробацію роботи.

В *першому розділі* здобувачем наведено критичний аналіз існуючих технологій переробки БФС та показано недопустимість спалювання БФС як складової котельного палива, в результаті чого утворюються кислотні дощі та поглиблюється парниковий ефект на планеті. Розглянуті хімічні властивості сірковуглецю, що полягають у взаємодії із активними нуклеофільними реагентами (алкіламінами, спиртами та меркаптанами) дозволили обґрунтувати наукові засади хімічного вилучення сірковуглецю із БФС та можливості практичного використання продуктів його реагентної переробки. Проведений аналіз дозволив сформулювати задачі наукового дослідження, що були виконані в дисертаційній роботі.

*Другий розділ* містить методики експериментальних досліджень хімічного вилучення сірковуглецю із БФС з отриманням дитіокарбаматів, ксантогенатів та тритіокарбонатів металів. Склад, будову та фізико-хімічні властивості сполук, отриманих хімічним вилученням сірковуглецю із БФС, досліджено сучасними фізико-хімічними методами: газовою хроматографією, атомно-абсорбційною спектроскопією, ІЧ-спектроскопією, використанням квантово-хімічних методів розрахунку для синтезованих метал-хелатів, що вказує як на

достатній об'єм експериментальних досліджень, так і на достовірність отриманих результатів. Окремо слід відмітити об'ємні та коректні дослідження триботехнічних властивостей отриманих хімічних сполук з використанням базової оливи I-40A та різних машин тертя: СМЦ-2, МФТ-1, чотирикулькової машини та різних пар тертя.

*Третій розділ* присвячено результатам досліджень хімічного вилучення сірковуглецю з вмістом 25 – 32 % в БФС при дії алкіламінів, нижчих спиртів та етилмеркаптану на бензолну низькокиплячу фракцію з температурою кипіння до 79 °С, що відбиралась із цеху ректифікації сирого бензолу. Здобувачем встановлена селективна взаємодія вищезазначених нуклеофільних реагентів з хімічно активним сірковуглецем – тіоангідридом тритіокарбоненової кислоти. Показано, що цільова реакція проходить при охолодженні реакційної маси до 0 – 5 °С з високим виходом лужних солей діалкілдитіокарбамінової (76,6 – 96,7 %), метилксантогенової (72,8 – 81,9 %) та тритіокарбоненової (83,8 %) кислот. Дослідження цих ключових систем та встановлення оптимальних умов утворення лужних солей дозволило успішно провести їх модифікування шляхом наступної обробки бензолної фракції водними розчинами солей деяких 3d-металів з утворенням кінцевих метал-хелатів майже з кількісним виходом. В роботі зазначається, що вищезазначена хімічна взаємодія з вилученням сірковуглецю може бути проведена як в одну технологічну стадію з виділенням кінцевих метал-хелатів, так і в дві стадії з попереднім виділенням проміжної лужної солі, що робить даний метод більш універсальним. З теоретичної точки зору стосовно загальної реакції дитіокарбокислювання алкіламінів необхідно відмітити встановлення прямолінійної залежності виходу дитіокарбаматів лужних металів від основності алкіламінів, що є класичним підтвердженням наведеної в роботі загальної схеми хімічної взаємодії.

В *четвертому розділі* наведено результати досліджень протизношувальних та антифрикційних властивостей мастильних композицій на основі індустріальної оливи I-40A та синтезованих метал-хелатів на основі діалкілдитіокарбамінової та метилксантогенової кислот. Дослідження проводились з використанням машин тертя: СМЦ-2, МФТ-1, чотирикулькової машини та пар тертя «бронза-сталь» та «сталь-сталь». З метою встановлення більш об'єктивної залежності триботехнічних властивостей досліджених мастильних композицій від природи органічного ліганду та катіону металу, здобувач розширив асортимент додатків, включивши до них сполуки Цинку та Купруму(II) на основі гетероциклічних тіоамідів та дитіофосфатів. Було встановлено, що при використанні діетилдитіокарбаматів Купруму(II) та Цинку

протизношувальні та антифрикційні властивості базової оливи I-40А покращуються, відповідно, в 2,7 – 3,3 та 1,5 – 2,1 рази; ці ж показники для метилксантогенатів даних металів становлять, відповідно, 2,8 – 4,0 та 1,6 – 2,2 рази. В роботі також досліджено залежність триботехнічних властивостей досліджених сполук від природи металу та встановлено, що протизношувальні властивості зменшуються в ряду  $Na > Co > Ni > Zn > Cu$ , тоді як антифрикційні – в ряду  $Co \approx Zn > Ni > Cu > Na$ .

Здобувачем зроблена спроба встановлення кількісної залежності між протизношувальними властивостями досліджених метал-хелатів та сумарним зарядом на хелатуючих центрах лігандів, розрахованими квантово-хімічним методом, а також іонними потенціалами металів, що входять до їх складу. Встановлена залежність між протизношувальними властивостями та потенціалами іонізації металів ( $\varphi$ ), а також сумарним зарядом на хелатуючих центрах лігандів ( $S^1+S^2$ ), вказує на можливість, в першому наближенні, використання цього методу для характеристики потенційних додатків до індустріальних олив.

*П'ятий розділ* стосується технологічних, екологічних та економічних аспектів хімічного вилучення сірковуглецю із БФС коксохімічних виробництв.

Наведена в роботі технологічна схема дозволяє за рахунок хімічного вилучення зменшити кількість сірковуглецю з 31,7 до 1,5 %, тобто в 21 раз. Технологічна схема передбачає мінімізацію промислових викидів та утворення відходів: технічна вода замикається в оборотний цикл; очищений бензол із залишковою кількістю сірковуглецю подається в цех ректифікації; отримані солі дитіокарбамінової кислоти виділяються та використовуються за призначенням.

Екологічний аспект розділу містить розрахунки по зменшенню екотоксичної небезпеки (екотоксу) за рахунок переведення сірковуглецю в хімічно зв'язану форму при його хімічному вилученні, що пов'язано, безумовно, зі зміною його санітарно-гігієнічних та токсикологічних властивостей. В роботі показано, що в результаті хімічної взаємодії при вилученні сірковуглецю із БФС екотоксичність отриманих продуктів реакції зменшується порівняно з вихідними речовинами в 78 – 144 рази.

Економічна складова розділу складається із розрахунку річного неоподаткованого прибутку від хімічного вилучення сірковуглецю із БФС з отриманням кінцевого біс-(діетилдитіокарбамато)купрум(II) з виходом 94,3 %.

У висновках містяться основні наукові та практичні результати з вирішення наукової задачі підвищення екологічної безпеки коксохімічних

виробництв та встановлення закономірностей хімічного вилучення сірковуглецю із бензольної фракції шляхом її обробки нуклеофільними реагентами в лужному середовищі.

В *додатках* представлено дані щодо фізико-хімічних властивостей дитіокарбаматів, ксантогенатів та тритіокарбонатів металів (Додаток А), ІЧ-спектри отриманих сполук (Додаток Б), апаратурне оформлення машин тертя (Додаток В), структури дитіокарбаматів, ксантогенатів та дитіофосфатів металів, досліджених та оптимізованих програмним пакетом Gaussian-09 (Додаток Г), фізико-хімічні та токсикологічні характеристики пестицидних препаратів на основі алкіламонієвих солей алкілфеноксикарбонових кислот, які можуть бути використані для хімічного вилучення сірковуглецю із бензольної фракції (Додаток Д) та акти впровадження результатів дисертаційної роботи (Додаток Е).

### **Повнота висвітлення основних результатів**

Результати основних наукових досягнень, отриманих здобувачем під час виконання дисертаційної роботи опубліковані у 8 наукових статтях у фахових виданнях України, 2 наукових статтях в закордонних фахових виданнях (система РИНЦ); 6 патентах України на корисну модель, 14 тезах доповідей на науково-технічних конференціях.

### **Ідентичність змісту автореферату дисертації**

Зміст дисертаційної роботи «Підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв хімічним вилученням сірковуглецю із бензольної фракції» ідентичний її автореферату.

### **Зауваження до дисертаційної роботи**

1. В літературному огляді дисертації недостатньо уваги приділено складній екологічній проблемі утилізації та переробки кам'яновугільних смол що утворюються в процесі коксування вугілля. Екологічні аспекти вилучення сірковуглецю із бензольної фракції коксохімічних виробництв описані на 1-й сторінці. Всі інше стосується хімії сірковуглецю, яка добре вивчена.

2. В першому розділі (с. 33) практичному використанню тіпохідних карбонових кислот в промисловості як додатків до індустриальних та моторних олив присвячено лише один абзац. З врахуванням прикладної частини роботи (розділ 4) даний матеріал необхідно було б розширити.

3. Підрозділ 2.1.2. названо „Фізико-хімічні характеристики реагентів” в якому приведено лише перелік даних реагентів.

4. Здобувач обґрунтовує перспективність використання метал-хелатів 3d-металів на основі тритіокарбоненової кислоти як додатків до індустриальних олив.

проте в самій роботі отримано лише два хелати етилтритіокарбонкової кислоти (с. 81). На мій погляд, таких сполук повинно бути більше.

5. В четвертому розділі в досліджених системах I-40A – метал-хелат – ДМФА (с. 88) покращення протизношувальних властивостей мастильних композицій здобувач пов'язує лише із наявністю метал-хелату. Між тим, в роботах Кужарова О. С. встановлено, що в парі тертя «бронза-сталь» при розчинення міді ДМФА виступає комплексоутворюючим розчинником.

6. На с. 109 (табл. 5.2) показано, що в результаті хімічного вилучення сірковуглецю із БФС утворюється значна кількість водно-солевих розчинів ( $\approx 80\%$ ), тоді як при проведенні лабораторних досліджень зазначені водні розчини не аналізувались, а також не наведено можливі методи їх очищення або знесолення.

7. Серйозним недоліком роботи є те, що в жодній із методик експерименту не описано процеси контролю складу бензольної фракції після вилучення з неї сірковуглецю. Не встановлено, який залишок сірковуглецю у бензольній фракції, які побічні продукти там залишились тощо.

8. В роботі є графічні залежності по зношуванню, коефіцієнту тертя, але не приведено математичну обробку отриманих результатів.

9. В роботі не вивчено ані склад безольної фракції після вилучення сірковуглецю, ані склад водно-солевих розчинів, що викликає великі сумніви в обґрунтованості технологічної схеми в розділі 5 (рис. 5.2). Особливо невдалим є екологічне обґрунтування. Водно-солеві розчини невідомого складу направляються на зворотньо-осмотичну установку, де вони повністю знесолюються без утворення концентратів, що в принципі є неможливим.

10. Додатки до дисертації переобтяжені спектрами та спектральними даними, які займають 37 сторінок при об'ємі основної частини роботи 118 сторінок.

11. Список джерел складається з 288 праць та включає посилання на підручники 1961, 1964 років видання.

### **Висновок**

Дисертація Тітова Т. С. є завершеною науковою працею, в якій вирішена важлива наукова задача з підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв та встановлення закономірностей хімічного вилучення сірковуглецю із бензольної фракції шляхом її обробки нуклеофільними реагентами.

Дана робота відповідає паспорту спеціальності 21.06.01 – екологічна безпека (хімічні науки).

