

ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

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

Часто при утилізації відходів виробництва на пострадянському просторі, в тому числі і в Україні, використовують метод спалювання. В той же час принципи дуже популярної сьогодні «зеленої хімії» вказують на те що, «при неможливості уникнення утворення відходів, слід їх повторно використовувати в хімічних реакціях з одержанням нетоксичних продуктів», що мають бути затребуваними і відомими на світовому ринку. Яскравим прикладом неправильного підходу до утилізації в Україні є намагання вилучити сірковуглець з токсичної бензольної фракції коксохімічного виробництва (БФС), об'єм якої сягає до 3000 т/рік і містить від 25 до 32 мас.% CS_2 .

З одного боку утилізація БФС вилученням дициклопентадієну зовсім не ефективна по відношенню до сірковуглецю, який при цьому практично повністю втрачається. З іншого боку використання останнього у якості компонента котельного палива призводить до утворення кислотних оксидів, що можуть спричиняти кислотні дощі та поглиблювати парниковий ефект. Тим більше слід враховувати, що спалювання CS_2 протирічить не тільки одному з основних принципів «зеленої хімії», а ще й європейському законодавству.

Разом з тим сірковуглець це достатньо реакційноздатна сполука, що дозволяє запропонувати хімічні методи його зв'язування з утворенням речовин, які можна використати як добавки до вуглеводних матеріалів, в першу чергу індустриальних оливі.

Саме тому, підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв в результаті хімічного зв'язування сірковуглецю з БФС на період виконання даної дисертаційної роботи було не вирішеною актуальною задачею.

Про необхідність, важливість і актуальність дисертаційної роботи Т.С.Тітова свідчить, зокрема і той факт, що ця робота є складовою частиною досліджень в рамках програми фундаментальних досліджень МОН України за темами: «Наукові основи мінімізації техногенних ризиків в умовах виробництва енергоносіїв із органічних відходів» (2010-2013 роки, номер державної реєстрації № 0111U001106); «Розробка ресурсо- та енергозберігаючих технологій переробки екологічно небезпечних промислових та побутових відходів» (2014-2015 роки, номер державної реєстрації № 0114U004690), в яких здобувач брав участь як виконавець.

Головною метою дисертаційної роботи Т.С. Тітова було підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв шляхом хімічного вилучення сірковуглецю з БФС із отриманням кінцевих сполук, цінних для подальшого практичного використання. Для цього він дослідив та розробив методи хімічного вилучення CS_2 з БФС шляхом утворення дитіокарбаматів, ксантогенатів та тритіокарбонатів лужних та 3d-металів, встановив їх склад та будову, проілюстрував підвищення екологічної безпеки в результаті суттєвого зменшення вмісту CS_2 в БФС, запропонував загальну технологічну схему хімічного методу вилучення та розробив рекомендації що до її застосування.

Під час виконання дослідження було використано комплекс фізико-хімічних методів: концентрацію CS_2 в БФС визначали хроматографічним методом, склад синтезованих солей встановлювали атомно-абсорбційною спектроскопією, ідентифікацію аніонів солей проводили ІЧ-спектроскопічним аналізом з Фур'є перетворенням, триботехнічні характеристики мастильних композицій отримували на машинах тертя, квантово-механічні розрахунки сполук виконували з використанням сучасних програмних пакетів.

Наукова новизна дисертації Т.С.Тітова полягає в тому, що його дослідження дозволили вперше:

- дослідити хімічне вилучення CS_2 з БФС коксохімічних виробництв з отриманням малотоксичних солей;

- отримати ефективні модифікатори для мастильних композицій із заздалегідь прогнозованими триботехнічними властивостями;
- встановити взаємозв'язок протизношувальних властивостей від типу хімічного зв'язку координаційних центрів сульфурвмісних лігандів на прикладі внутрішньокмплексних солей Cu (II) та Zn(II);
- встановити, що запропоновані методи хімічного зв'язування дозволяють суттєво зменшити екотоксичність.

Практичне значення результатів одержаних Т.С. Тітовим в тому, що отримані в дисертаційній роботі результати дозволили розробити методики зв'язування сірковуглецю з утворенням ефективних протизношувальних та антифрикційних додатків до індустріальних олів та суттєво зменшити екотоксичність вихідних продуктів. Ряд отриманих солей можна використати у якості синтонів в органічному синтезі, а розроблену технологічну схему можна рекомендувати до впровадження на коксохімічних заводах України. Результати роботи можна використати в навчальному процесі в курсах: «Органічна хімія в технологічних процесах», «Техноекологія», «Аналітична хімія природнього середовища».

Важливо відмітити, що технологічні умови вилучення CS₂ із БФС апробовано спеціалістами ТОВ «Подільські екологічні системи і технології», а отримані результати, їх корисність та новизна підтверджені патентами України та актами впровадження.

Дисертаційна робота Т.С. Тітова «Підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв хімічним вилученням сірковуглецю із бензольної фракції» має традиційну структуру.

Вона складається з вступу, п'яťох розділів, висновків, списку цитованої літератури, що містить 288 найменувань та додатків. Робота гарно оформлена, викладена на 188 стор. (з них 39 – додатки), включає 19 рисунків і 43 таблиці.

У **«Вступі»** сформульована актуальність, мета, наукова новизна та практичне значення роботи, її відповідність поставленим завданням та рівню кандидатських дисертацій в галузі екологічної безпеки.

У **першому розділі** дисертації проаналізовано літературні відомості за темою дисертаційного дослідження, узагальнено дані про властивості сірковуглецю, продуктів його взаємодії з алкіл- та ариламинами, аліфатичними спиртами та аліфатичними меркаптанами, наведено та обґрунтовано доцільність хімічного вилучення сірковуглецю на основах принципу «зеленої хімії». Автор проаналізував близько 200 літературних першоджерел. Важливо відмітити, що більше за половину з них складають закордонні публікації англійською мовою опубліковані після 2000 року. Огляд має аналітичний характер і дозволяє автору критично оцінити виконані дослідження, обґрунтувати мету роботи та вибір методів дослідження.

У **другому розділі** наведено кваліфікації, методи підготовки вихідних реактивів, методологію та методи експериментального дослідження, інтерпретації та представлення експериментальних результатів.

Третій розділ присвячено встановленню закономірностей реакцій взаємодії сірковуглецю бензольної фракції з вторинними амінами, спиртами та меркаптанами, що дозволило запропонувати хімічне вилучення CS_2 в результаті перетворення його в дитіокарбамати, ксантогенати та тритіокарбонати лужних та 3d-металів з мінімальним утворенням побічних продуктів та максимальним виходом. Показано залежність виходу дитіокарбаматів лужних металів від pK_a амінів, що дозволило запропонувати не традиційний, хоча і дискусійний механізм реакції. Досліджено склад та будову синтезованих солей, а методом ІЧ-спектроскопії проведено ідентифікацію аніонів солей та лігандів координаційних сполук.

Четвертий розділ дисертаційної роботи присвячений дослідженню триботехнічних властивостей синтезованих додатків до індустриальних олив. Показано що сполуки 3d-металів з дитіокарбаміновою, ксантогеновою та

триціокарбоновою кислотами в складі індустріальних олив значно покращують протизношувальні та антифрикційні властивості. З використанням квантово-хімічних розрахунків показано кореляцію між триботехнічними властивостями та іонними потенціалами або сумарним зарядом лігандної частини комплексів, що може бути використано для прогнозування відповідних властивостей. Показано, що для Цинку характеристики отриманих комплексів відрізняються між собою набагато сильніше, ніж для Купруму. Запропоновано ряд протизношувальної активності для комплексів Купруму та Цинку.

П'ятий розділ включає три складові частини: технологічну, екологічну та економічну. В першій запропоновано технологічну схему зв'язування сірковуглецю з бензольної фракції з утворенням внутрішньокмплесних солей 3d-металів, що дозволяє знизити вміст CS_2 з 25-32 мас.% до 0,9-1,7 мас.%. В другій показано, що хімічне вилучення CS_2 із БФС приводить до значного зменшення токсичності кінцевих продуктів. Розраховано та доведено, що токсичність сірковуглецю при його хімічній переробці зменшується майже в 150 разів. В третій показано економічну доцільність запропонованої технології, використання якої дає суттєвий економічний ефект. Дана схема рекомендована для регіонів з великим екологічним навантаженням.

При всіх позитивних враженнях від роботи, по ній можна зробити такі зауваження:

1. Залишкову кількість CS_2 в БФС краще було вказати в першій задачі, де мова йде про вилучення, а не в другій, де мова йде про склад і будову сполук (стор.9). Розділ 2 краще було назвати «Характеристика речовин та методи дослідження».

2. Не мало сенсу в огляді літератури наводити розділи 1.3.2 Електронні спектри та 1.3.3 Магнітні та термічні дослідження комплексних сполук..., якщо ці методи в роботі не використовуються, а проаналізовані сполуки містять не ті ліганди, що вивчались в дисертації.

3. Не наведено точність елементного аналізу, відсутня методика

визначення вмісту лужних металів (стор.42). Для точного визначення складу сполук слід було аналізувати: крім металу та N хоча б ще S для дитіокарбаматів; крім металу та S хоча б ще C для ксантогенатів.

4. Дані таблиці 3.1 не ілюструють вплив температури та часу на вихід дитіокарбаматів тому, що ці величини сталі для всіх восьми дослідів таблиці. Не мало сенсу включати в таблицю дослід 1, який детально описано в тексті і в якому утворюється не дитіокарбамат, а тіосечовина.

5. Якщо мова йде про вихід, то в першу чергу слід враховувати термодинамічні, а не кінетичні фактори. Для екзотермічної реакції з ростом температури зменшується константа рівноваги, а тому зменшується ступінь перетворення і вихід (стор. 67).

6. В програмному пакеті GAUSSIAN-09 можна було провести оптимізацію разом з розрахунком частот в ІЧ-спектрі. В такому випадку віднесення смуг та ідентифікація сполук були б більш переконливими.

7. Якщо комплекси d-металів розчиняються в ДМФА, то слід було отримати монокристали та провести структурні дослідження. (стор. 88, роз. 4).

В цілому слід визнати, що дисертаційна робота Т.С. Тітова є закінченим науковим дослідженням, достовірність наведених даних підтверджується ретельністю виконання, експерименту, використанням сучасних хімічних і фізичних методів дослідження та теоретичних підходів. Розроблені автором наукові положення та висновки дисертації повністю обґрунтовані. Зауваження, які було зроблено, не мають принципового характеру і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи. Сформульовані у дисертації наукові положення, висновки і рекомендації відображено в 30 опублікованих працях, в тому числі в 10 статтях у фахових виданнях, 6 патентах України і 14 тезах наукових доповідей. Публікації і автореферат об'єктивно і в достатній мірі відображають зміст дисертаційної роботи.

Вважаю, що дисертаційна робота Тітова Тараса Сергійовича «Підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв хімічним

вилученням сірковуглецю із бензольної фракції» за обсягом експериментальних даних та проведених теоретичних узагальнень повністю відповідає сучасному рівню розвитку хімічної науки та вимогам п. 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника» (постанова Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 р.), що висуваються до кандидатських дисертацій і свідчить про наукову зрілість автора та вміння самостійно вирішувати актуальні проблеми у відповідній галузі, а її автор Т.С. Тітов заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека.

Офіційний опонент –

завідувач кафедри неорганічної хімії

Донецького національного університету

доктор хімічних наук, професор

Г.М. Розанцев

підпис *Розанцева Т.М.*
ЗАСВІДЧУЮ
Вчений секретар університету
Важенина О.Р. Важенина
«02» березня 2016 р.

