

## Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Димитрюк Тетяни Миколаївни** «Стабілізація та седиментаційна стійкість спиртовугільних суспензій», представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія

### *1. Актуальність дисертаційної роботи та її зв'язок з державними чи галузевими науковими програмами*

Властивості природних дисперсних матеріалів є предметом дослідження колоїдної хімії з часів її заснування. Одним з таких матеріалів є вугільні дисперсні системи. Дослідженню їх властивостей, колоїдно-хімічної поведінки приділяється увага в усіх розвинених країнах протягом останніх десятиліть. Використання висококонцентрованих суспензій на основі вугілля, в якості паливних дисперсних систем є одним з найбільш перспективних напрямів ефективного використання вугілля. У відділі фізико-хімічної механіки дисперсних систем Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України давно проводяться систематичні дослідження таких систем. Найбільш вивченими є водовугільні суспензії. Проте цікавим є розширення області досліджень - введення в склад дисперсійного середовища спиртів та рідких органічних відходів промислових підприємств дозволяє підвищити теплотворну здатність суспензійного вугільного палива. Тому дисертаційна робота **Димитрюк Тетяни Миколаївни** «Стабілізація та седиментаційна стійкість спиртовугільних суспензій», присвячена вивченню висококонцентрованих суспензій на основі вугілля різного ступеня метаморфізму та нижчих аліфатичних спиртів в присутності диспергаторів і стабілізаторів, за допомогою яких можна регулювати колоїдно-хімічні і реологічні властивості отриманих дисперсних систем є актуальною.

Дисертаційна робота виконана у відділі фізико-хімічної механіки дисперсних систем Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського

Вхідний № 55  
20 03 17

НАН України в рамках науково-дослідних робіт за темами: «Дослідження впливу фізико-хімічних факторів на реологічні властивості композиційних вуглевмісних дисперсних систем» (2013-2015 рр., № держреєстрації 0113U003108), «Розробка композицій поверхнево-активних речовин для отримання паливних дисперсних систем на основі вугілля» (2015-2016 рр., № держреєстрації 0115U005244), «Дослідження колоїдно-хімічних властивостей дисперсних систем на основі вугілля в середовищах різної полярності» (2016-2018 рр., № держреєстрації 0115U006854).

## ***2. Обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертації, їх достовірність і новизна***

Достовірність отриманих наукових результатів та висновків, що виносяться на захист, забезпечена коректним використанням сучасних експериментальних фізико-хімічних методів дослідження та методик проведення теоретичних розрахунків, а також співставленням одержаних результатів з літературними даними

## ***3. Наукове і практичне значення отриманих результатів.***

**Наукова новизна.** На відміну від добре вивчених водовугільних суспензій, спиртовугільні суспензії майже не досліджувались. Новизна роботи Дмитрюк Т. М. полягає у вивченні закономірностей процесів, які протікають у висококонцентрованих спиртовугільних суспензіях на основі вугілля різного ступеня метаморфізму і нижчих аліфатичних спиртів. Встановлено доцільність застосування диспергаторів та стабілізаторів для отримання стійких текучих дисперсних систем. Досліджено реологічні характеристики цих систем та показано, що вони є тиксотропними і виявляють в'язкопластичний тип текучості.

Робота Дмитрюк Тетяни Миколаївни має велике **практичне значення**. Проведені автором дослідження основних параметрів висококонцентрованих спиртовугільних суспензій дозволили запропонувати склад та технологічну схему приготування дисперсних систем на основі вугілля і рідких органічних

речовин. При цьому калорійність висококонцентрованих спиртовугільних суспензій зростає в 1,5 рази в порівнянні зі теплотворною здатністю звичайного вугілля. Дана технологія успішно пройшла випробування. Новизна практичних рекомендацій підтверджена Патентом України на корисну модель.

#### ***4. Повнота викладу основних результатів дисертації в наукових фахових виданнях із врахуванням встановлених вимог.***

За матеріалами дисертації опубліковано 7 статей, присвячених водно- та спиртововугільним суспензіям, з них 6 статей – у фахових виданнях, 1 патент на корисну модель, тези 3 доповідей на українських конференціях.

Автореферат дисертації та опубліковані роботи відображають основний зміст дисертаційної роботи та відповідають встановленим вимогам.

Як напрям наукових досліджень, так і зміст дисертації відповідають вимогам щодо паспорту спеціальності 02.00.11 – колоїдна хімія.

#### ***5. Зміст і оформлення дисертаційної роботи.***

Дисертаційна робота складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, додатку, списку використаних джерел. Повний обсяг дисертації складає 129 сторінок, у тому числі 20 таблиць, 22 рисунки, 1 додаток на 2 сторінках та список використаних джерел з 156 найменувань на 16 сторінках.

У *вступі* детально обґрунтовано актуальність теми дослідження, сформульовані мета і задачі роботи, надано відомості про наукову новизну і практичну цінність одержаних результатів.

В *першому розділі* розглядаються уявлення про агрегативну та седиментаційну стійкість дисперсних систем та класифікацію поверхнево активних речовин і їх роль в стабілізації за роботами класиків: Ю.М. Глазмана, Г.И. Фукса (1973), Г. Зонтага, К. Штрэнге (1973); Овчаренко Ф.Д. (1961); Круглицкого Н.Н. (1968), Ребиндера П.А.(1966).

Наведено також основні напрями використання вугільних дисперсних систем за більш сучасними роботами.

У *другому розділі* ретельно описано об'єкти дослідження. Як дисперсну фазу використовували вугілля різної стадії метаморфізму – буре Б, ДГ, Т та антрацит А. Наведені структурні формули та фізико-хімічні характеристики диспергаторів - поліетиленгліколевого етеру олеїнової кислоти (Ол), поліетиленгліколевого етеру моноетаноламідів (С-5), монооктилфенілового етеру поліетиленгліколя (Т-Х45), гідроксиетилірованого ізооктилфенолу (О-10), гідроксиетилірованого нонілфенолу (АФ) та стабілізаторів: Na-КМЦ – натрій карбоксиметилцелюлози; поліетиленоксиду (ПЕО), гідроксипропілцелюлози (ГПЦ), 2-гідроксиетилцелюлози (2-ГЕЦ), метил-2-гідроксиетилцелюлози (М-2-ГЕЦ), стиромалю, полівінілового спирту (ПВС). Наведені фізичні характеристики спиртів та сивушного масла.

Для аналізу органічної складової застосовували ІЧ-спектроскопію. Гранулометричний склад дисперсних систем на основі вугілля і спирту проводили на лазерному седиментографі Mastersizer. Реологічні властивості спиртовугільних суспензій вивчали на ротаційному віскозиметрі "Rheotest-2" в діапазоні швидкостей зсуву  $\dot{\gamma}=1,0-437,4 \text{ c}^{-1}$ .

*В третьому розділі* розглядається вплив фізико-хімічних факторів на реологічні властивості висококонцентрованих спиртовугільних систем. Значна частина розділу присвячена фізико-хімічним властивостям і структурі вугілля.

Аналізуючи кінетичні криві седиментації автор робить висновок, що зі збільшенням довжини вуглеводневого радикала молекул спирту седиментація частинок вугілля сповільнюється. У спиртах нормальної будови масовий відсоток осідання частинок трохи вищий ніж в ізоспиртах. При визначенні седиментаційного об'єму концентрованих спиртовугільних суспензій в залежності від природи спирту було встановлено, що стійкість суспензій зростає зі збільшенням довжини вуглеводневого радикала молекул спирту. Значення коефіцієнта стійкості у суспензій з використанням ізо-спиртів вище, ніж у суспензій із застосуванням н-спиртів.

В роботі показано (табл. 3.7) залежність в'язкості спиртовугільних суспензій на основі вугілля в залежності від будови спирту: н-пентанол > ізопропанол > н-бутанол > ізобутанол > н-пропанол > етанол. Менші значення в'язкості спиртовугільних суспензій, приготовлених на основі ізоспиртів, можуть бути пов'язані з кращим змочуванням поверхні вугілля, а відповідно більш рівномірним розподілу частинок в об'ємі системи. Встановлена залежність впливу ізоспиртів на в'язкість суспензій вугілля добре корелює зі зміною поверхневого натягу, який у ізоспиртів менший, ніж у спиртів нормальної будови.

Розглядається надзвичайно важливе питання пошуку оптимальних диспергаторів – речовин, що сприяють диспергуванню і зменшенню в'язкості. Показано, що оптимальним є вміст диспергатора 0,5 % мас. незалежно від його хімічної природи і молекулярної маси. Спиртовугільні суспензії, отримані з додаванням диспергаторів Ол і С-5 характеризуються найменшою в'язкістю. Для підвищення стійкості спиртовугільних суспензій використовували колоїдний млин, що дозволило підвищити вміст частинок розміром менше 60 мкм. Показано, що спиртовугільні суспензії, отримані з додаванням поліетиленгліколевого ефіру олеїнової кислоти мають достатню текучість, тиксотропність і проявляють в'язкопластичний характер течії при максимальному вмісті твердої фази.

**В четвертому розділі** досліджено стабілізацію спиртовугільних суспензій за допомогою високомолекулярних сполук.

Досліджено вплив ефірів целюлози: 2-гідроксиетилцелюлози (2-ГЕЦ), гідроксипропілцелюлоза (ГПЦ), метил-2-гідроксиетилцелюлози (М-2-ГЕЦ), натрій карбоксиметилцелюлози (Na-КМЦ) на спиртовугільні дисперсні системи. Найкращим стабілізатором є 2-гідроксиетилцелюлоза при концентрації 0,005 г/100 г вугілля. Стабілізуючу здатність 2-ГЕЦ автор пояснює формуванням структури дисперсної системи, яка сприяє утриманню молекул дисперсійного середовища в об'ємі суспензії, а також запобігає седиментації

частинок вугілля. Криві текучості мають вигляд, характерний для псевдопластичних неньютонівських систем.

Для стабілізації висококонцентрованих спиртовугільних суспензій також було використано полімери: поліетилен оксид, стиромаль і полівініловий спирт. За ефективністю стабілізувати спиртовугільні суспензії ці полімери можна розташувати в ряд: стиромаль > ПЕО > ПВС. Для вивчення впливу молекулярної маси ГПЦ та ПЕО наводяться дані по в'язкості і стабільності та криві текучості. Отримані дані свідчать, що зі збільшенням молекулярної маси полімеру не тільки підвищується стабільність, але і зростає ефективна в'язкість досліджуваних систем.

В останньому підрозділі роботи показана можливість використання відходів спиртового виробництва як дисперсійного середовища для спиртовугільних суспензій. Додавання відходів сивушних масел в суспензії вугілля дозволяє ефективно використовувати як паливо навіть низькосортне вугілля. При цьому калорійність висококонцентрованих спиртовугільних суспензій зростає в 1,5 рази в порівнянні зі звичайним вугіллям.

При знайомстві з дисертаційною роботою та авторефератом виникли деякі зауваження та питання.

1. В роботі в недостатній мірі висвітлені сучасні публікації.
2. При визначенні седиментаційної стійкості спиртовугільних суспензій в залежності від природи спирту було встановлено, що стійкість суспензій зростає зі збільшенням довжини вуглеводневого радикала молекул спирту. Значення коефіцієнта стійкості у суспензій з використанням ізо-спиртів вище, ніж у суспензій із застосуванням н-спиртів. Однак не враховується, що в'язкість і густина спиртів змінюється в такій самій послідовності.
3. За результатами гранулометричного складу спиртовугільних суспензій автор робить висновок про зростання відсотку агрегованих частинок в спиртах при переході від бурого вугілля до антрациту (рис.3.4 та 3.5. дисертаційної роботи та рис. 1 автореферату). Однак у випадку н-спиртів різниця мало

помітна. Наведена на рис 3.6 диференційна крива розподілу частинок бурого вугілля за розміром показує широкий розподіл, але майже однаковий для н-спиртів.

4. Для порівняння кінетичних криві седиментації (рис 3.8 дисертації, рис. 3 автореферату) бажано було б розрахувати кількісні параметри.

5. Висновки до дисертації слід формулювати конкретніше і показати, які саме закономірності (висновок 1) та які особливості (висновок 3) .

6. Потребує пояснення механізм вплив полімеру на формування просторової сітки між частинками вугілля і дисперсійним середовищем (висновок 2).

7. До оформлення роботи також є зауваження.

- Починаючи з 17 сторінки дисертації спостерігається зсув в нумерації робіт в списку використаної літератури (в текст [39] в списку [40] і т.д.). Це утруднює читання роботи.

- в роботі невелика кількість рівнянь, але вони не нумеруються. Рівняння для визначення електрокінетичного потенціалу с.39 відсутнє.

- В тексті дисертаційної роботи зустрічаються деякі неточності. Так розділ 4 присвячено стабільності спиртовугільних суспензій. При обговоренні впливу ефірів целюлози на стабільність спиртовугільних суспензій (СВС) в таблицях і на рисунках наводяться данні для водо-етанолових суспензій (ВЕС) вугілля, які також досліджувались Дмитрюк Т.М на яким присвячена частина її робіт. Така ж помилка спостерігається і в авторефераті.

- деякі абзаци в тексті повторюються двічі, наприклад: с.57 та с58 слід відзначити...///; с.92 та с. 93 - швидкість зсуву та навантаження..; с 95 та с. 89 велике значення..; с 88 та с. 97 стабілізуюча здатність полімеру...

- в тексті дисертаційної роботи зустрічаються також деякі невдалі вирази.

Зазначені зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

За актуальністю теми, науковою новизною, достовірністю, обсягом та практичною цінністю результатів і висновків дисертація Дмитрюк Тетяни Миколаївни «Стабілізація та седиментаційна стійкість спиртовугільних суспензій», повністю відповідає вимогам п.11, п.12, п.13, які пред'являються до кандидатських дисертацій згідно з «Порядком присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567 (зі змінами), щодо наукового рівня дисертації, кількості та обсягу публікацій та повноти опублікування матеріалів роботи і особистого внеску здобувача, а її автор – Дмитрюк Тетяна Миколаївна заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія.

К.х.н., доцент кафедри фізичної хімії  
Київського національного університету  
імені Тараса Шевченка



М.Л. Малишева

Підпис к.х.н., доцента М.Л.Малишевої засвідчую

