

Голові разової спеціалізованої вченої ради ДФ 35.052.026
у Національному університеті «Львівська політехніка»
д.т.н., професору Старчевському Володимирі Людвіковичу

ВІДГУК

офіційного опонента – доктора технічних наук, старшого наукового
співробітника Чешка Федора Федоровича на дисертаційну роботу

Демчука Юрія Ярославовича

«БІТУМИ, МОДИФІКОВАНІ СМОЛАМИ, ОДЕРЖАНИМИ З ФЕНОЛЬНОЇ ФРАКЦІЇ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОЇ СМОЛИ»,

подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії
за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія

1. Актуальність теми дослідження.

Загальновідомо, що наразі в дорожньому будівництві та суміжних галузях що в світі, то й в Україні в якості в'язучих матеріалів застосовуються переважно матеріали нафтового походження, зокрема бітуми нафтові дорожні в'язкі згідно ДСТУ 4044:2019, які виготовляються методом окиснення залишків атмосферно-вакуумної перегонки нафти та селективного розділення нафтопродуктів (асфальтів деасфальтизації, екстрактів селективної очистки), а також компаундуванням високов'язких окиснених та неокиснених нафтопродуктів або прямою перегонкою вихідної нафти. Проте ще у середині двадцятого сторіччя у зазначених галузях досить широко використовувались дорожні кам'яновугільні дьогті – компаунди на основі невикипаючих залишків кам'яновугільної смоли (пеків). За своїми експлуатаційними властивостями кам'яновугільні дорожні дьогті перевершують нафтові бітуми з аналогічними в'язкісними характеристиками. Але такі дьогті за експлуатаційних умов сприяють забрудненню навколишнього середовища ароматичними конденсованими поліциклічними вуглеводнями, котрим притаманні канцерогенні властивості. Тому, незважаючи на гострий дефіцит сировини нафтового походження, в усіх вітчизняних нормативних документах на коксохімічні в'язучі матеріали зазначалося, що вони можуть

використовуватися лише для автодоріг IV і V категорій і на значній відстані (не менше 1,5 км) від населених пунктів.

Тим не менш експлуатаційні властивості кам'яновугільних дьогтів спричинювали тривалий інтерес наукової спільноти до зниження канцерогенної активності подібних матеріалів – зокрема шляхом компаундування з нафтовою сировиною, котра містить лише незначні кількості канцерогенних вуглеводнів. Наприклад, у США на основі компаундів кам'яновугільної смоли і кубових залишків каталітичного крекінгу нафти відпрацьовували технологію виробництва дорожнього в'язучого матеріалу, близького за консистенцією до нафтових бітумів (асфальтів). В Європі найбільшим виробником подібного дорожнього в'язучого була фірма «Rütgerswerke». Вироблюваний нею «карбобітум» вміщував 25 % розведеного висококиплячими маслами кам'яновугільного пеку і 75 % нафтобітуму. Свого часу у Німеччині було прокладено близько 70 доріг з використанням «карбобітуму». Дослідницькі роботи та промислове застосування продемонстрували його наступні позитивні сторони у порівнянні з виключно нафтовими бітумами: підвищена адгезія між в'язучим і наповнювачем; посилений опір деформації за умов високої інтенсивності дорожнього руху; краща зносостійкість і триваліше збереження поверхні дорожнього покриття.

Але, незважаючи на безсумнівні технологічні та експлуатаційні переваги, екологічні чинники переважили й з 80^х-90^х років у розвинених країнах кам'яновугільні в'язучі матеріали практично не застосовуються у дорожньому будівництві, а для реконструкції давніх шляхів, котрі можуть містити подібні матеріали, розробляються спеціальні технології щодо знешкодження відпрацьованого покриття (як приклад можна навести регуляторне положення 075 Британського екологічного агентства «The movement and use of treated asphalt waste containing coal tar», <https://www.gov.uk/government/publications/using-treated-asphalt-waste>).

Виходячи з викладеного вище, треба визнати безсумнівну актуальність науково-технологічної роботи, спрямованої на поєднання рівня екологічної безпеки нафтових дорожніх в'язучих матеріалів (бітумів) зі здатністю кам'яновугільних продуктів до покращення експлуатаційних властивостей дорожніх покриттів. Особливо важливим є той факт, що в якості вихідної кам'яновугільної сировини дисертантом застосовано фенольну фракцію, котра не містить значущих кількостей канцерогенних поліциклічних ароматичних

вуглеводнів і не належить до «чорнов'яжучих матеріалів коксохімічного виробництва», заборонених до застосування, зокрема, діючим наказом Державної служби автомобільних доріг України від 27.10.2005 № 490 «Про вдосконалення влаштування захисних шарів на дорогах загального користування».

2. Ступінь обґрунтованості і достовірності наукових положень і висновків, викладених у дисертаційній роботі обумовлена детальним критичним оглядом наукових публікацій щодо досліджуваної проблеми, чіткою й коректною постановкою задачі, значним і вичерпним обсягом експериментальних досліджень. Дисертантом кваліфіковано поєднано використання стандартизованих методик визначення якості сировинних та кінцевих матеріалів з такими сучасними високоінформативними аналізами, як рідинна хроматографія, дериватографія, ІЧ-спектральний аналіз. Жоден з теоретично та експериментально обґрунтованих висновків дисертанта не викликає підозри у недостовірності.

3. Наукова новизна і значимість роботи полягає у наступному:

- теоретично і практично доведено, що ефективний модифікатор властивостей нафтових бітумів може бути одержаним на основі компонентів, що входять до складу фенольної фракції кам'яновугільної смоли, та HCl як каталізатора.

- визначено оптимальні умови отримання феноло-крезоло-формальдегідної смоли;

- встановлено, що в температурному діапазоні 60-100 °C та за тривалості процесу до 1 год. середня ефективна енергія активації реакцій поліконденсації фенолів кам'яновугільного походження і формальдегіду становить 21 кДж/моль, що вказує на можливість перебігу реакцій за цих умов у дифузній області;

- винайдені дисертантом технологічні умови виготовлення добавки-модифікатора на основі компонентів фенольної фракції кам'яновугільної смоли однозначно виключають можливість утворення конденсованих поліциклічних ароматичних сполук з кількістю ароматичних кілець у молекулі ≥ 3 , тобто канцерогенних ПАВ.

4. Практична цінність одержаних результатів:

- розроблено науково-технологічні засади отримання феноло-крезоло-формальдегідної смоли – ефективного та економічного модифікатора дорожніх бітумів, котрий сприяє підвищенню температури розм'якшування бітум-полімерної композиції та адгезійних властивостей окиснених нафтових бітумів;

- визначено оптимальні умови процесу одержання феноло-крезоло-формальдегідної смоли;

- доведено, що тонкошарові покриття та асфальтобетон на основі в'язучих матеріалів, модифікованих феноло-крезоло-формальдегідною смолою, мають значно кращі експлуатаційні властивості, аніж аналогічні покриття, отримані з застосуванням рядових бітумів;

- за своєю природою, вихідними матеріалами та технологічними умовами отримання і застосування запропонована у даній роботі добавка-модифікатор не підпадає під заборону Державної служби автомобільних доріг України (наказ від 27.10.2005 № 490 «Про вдосконалення влаштування захисних шарів на дорогах загального користування»).

5. Структура роботи.

Дисертаційна робота є цілком завершеним науковим дослідженням, що відповідає науковому напрямку кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка» і виконувалася в межах держбюджетної НДР «Дорожні бітуми та бітумні емульсії, модифіковані полімерами і смолами, одержаними з побічних продуктів переробки вугілля» (№ ДР 0117U004451), а також за фінансової підтримки програми ПРОМ «Міжнародний стипендіальний обмін докторантами» Польської Національної агенції академічного обміну (№ реєстр. PPI/PRO/2019/1/00009/U001).

Робота складається зі вступу, 5-ти розділів, висновків, списку використаних літературних джерел (містить 187 найменувань) та 4-х додатків; містить 68 таблиць, 34 рисунки. Загальний обсяг дисертації становить 213 стор., зокрема обсяг, що його займають ілюстрації, таблиці, бібліографічний список та додатки – 95 стор.

Результати досліджень, що увійшли до дисертаційної роботи, апробовані на дев'яти міжнародних і вітчизняних наукових і науково-

практичних конференціях, а також достатньо повно висвітлені у 16-ти друкованих наукових працях, з яких 5 входять до фахових видань України (зокрема 3 – у виданнях, що включені до наукометричних баз Scopus та Web of Science); 2 є науковими періодичними виданнями інших держав і входять до наукометричних баз Scopus та Web of Science.

6. Належний рівень особистого внеску здобувача у планування і виконання висвітлених у роботі досліджень, отримання достовірних результатів, їх обробку та узагальнення й формулювання висновків не викликає сумніву.

7. Підстав для сумнівів у науковій доброчесності дисертанта при детальному ознайомленні з роботою не виявлено.

8. Запитання й зауваження, які виникли при розгляді дисертації:

1. Застосування дисертантом терміну «сирі феноли» не видається вдалим, оскільки може утруднити сприйняття тексту – особливо для людини, не знайомої з суто коксохімічним виробничим сленгом (тим більше, що роз'яснення цього терміну надано лише на стор. 61). На мою думку, слід було підібрати визначення, що чіткіше відображає походження та хімічний склад згадуваних речовин.

2. Слід було окремо підкреслити, а можливо, навіть винести у формулювання наукової новизни той факт, що винайдені дисертантом технологічні умови виготовлення добавки-модифікатора на основі фенольної фракції кам'яновугільної смоли однозначно виключають можливість утворення конденсованих поліциклічних ароматичних сполук з кількістю ароматичних кілець у молекулі ≥ 3 , тобто канцерогенних ПАВ. Отже, запропонована у даній роботі добавка-модифікатор не підпадає під заборону Державної служби автомобільних доріг України (наказ від 27.10.2005 № 490 «Про вдосконалення влаштування захисних шарів на дорогах загального користування»), що безумовно має велике практичне значення.

3. Завелика кількість скорочень дещо утруднює загальне сприйняття роботи.

4. У розділі 1.1.3. «Основні властивості нафтових бітумів», стор. 27 дисертації, читаємо: «Нафтові бітуми володіють наступними властивостями

[22]: фізичними; фізико-хімічними; хімічними; фізико-механічними властивостями». Не дуже вдале твердження, оскільки переліченими категоріями властивостей «володіють» усі без винятку матеріальні субстанції. Мабуть, перед «властивості» бракує слова «специфічними» з подальшим розкриттям особливостей показників за кожною з категорій. До речі, вислів «володіють властивостями» є калькованим з іншомовного шаблону. Природнішим є словосполучення «бітумам притаманні властивості».

5. На стор. 32 читаємо: «Бітумні емульсії (БЕ) – це однорідні, термодинамічно нестійкі системи з двома або більше фазами, одна з яких є дисперсійним середовищем (постійно рідкою фазою) і дисперсною фазою». Тут, певно, суто технічна помилка набору, бо одна і та сама фаза не може бути і середовищем, і дисперсною фазою.

6. На стор. 33 вперше у основному тексті з'являється термін «катіонна емульсія». Можливо, треба було б хоч одне речення присвятити класифікації бітумних емульсій за типом емульгатору? Адже зокрема й цим визначається адгезійна активність бітумної емульсії до поверхні лужних та кислих кам'яних матеріалів (вища у катіонної емульсії) та превалюючий механізм утворення бітумної плівки – за рахунок випаровування води (аніонна емульсія) або за рахунок взаємодії з кам'яним матеріалом (катіонна). Зокрема, у своїх дослідженнях дисертант випробовував розроблюваний модифікатор для коригування властивостей саме катіонної емульсії – вибір, що також потребує принаймні стислого пояснення. А у розділі 1.3.2.2. «Адгезійні модифікатори», стор. 42, також зазначено лише наступне: «Найефективнішими адгезійними добавками є катіоноактивні поверхнево-активні речовини на основі азотовмісних хімічних сполук – амінів, діамінів, імідазолінів, амідоамінів [113]». Можливо, не треба було обмежуватись стислою констатацією, а присвятити трохи більше уваги цьому питанню, адже воно має пряме відношення до обґрунтування напрямку подальших досліджень.

7. Стор. 85. Написано: «Згідно даних <а треба б написати «згідно з даними»> табл. 3.6 та 3.7 видно, що смуга поглинання з максимумом при $1507,58 \text{ см}^{-1}$, яка виразно присутня у бітумі, в складі якого є 5 % ФіКС-Ф, може бути віднесена до валентних коливань зв'язків $\text{C}=\text{C}$ в ароматичній системі (кільці) ФіКС-Ф. Ця смуга відсутня у спектрі смоли ФіКС-Ф. Це можна пояснити тим, що в розчині бітуму (бітум як розчинник) могло відбутися зміщення максимуму певної смуги поглинання (зокрема вказаної

C=C)», і надано посилання: «Казицына Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Казицына Л. А., Кушлетская Н. Б. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.».

По-перше, треба точніше дотримуватись власних даних, навіть коли похибка не є значущою: у табл. 3.7 наявні відомості щодо смуги поглинання з максимумом при $1507,57 \text{ см}^{-1}$, а не $1507,58 \text{ см}^{-1}$.

Тепер щодо висловленого дисертантом припущення стосовно зміщення максимуму певної смуги поглинання ФіКС-Ф під впливом бітуму, як розчинника. У другому виданні (видавництво Моск. ун-ту, 1979, 240 с.) тієї ж книги, на котру він посилається, читаємо: «Розчинники спричинюють незначний вплив на стан смуг поглинання, але при утворенні водневих зв'язків може відбуватися значна зміна частот». Тобто ситуація зі згаданою смугою поглинання видається вельми інформативною і заслуговує принаймні на спробу детальнішого роз'яснення, бо здатна визначити хімічний механізм взаємодії компонентів бітуму з модифікатором.

8. Стор. 148. Графіки рис. 4.5 та 4.6 потребують конкретнішого (бажано – з цифрами) пояснення.

10. Розділ 5. У цьому розділі доцільно було б надати перш за все принципову схему отримання ФіКС-Ф.

Висновок

Оцінюючи дисертацію в цілому, вважаю, що вона є закінченим науковим дослідженням. Дисертантом отримані достовірні, актуальні і переконливі результати, спрямовані на вирішення конкретної науково-практичної задачі – отримання високоефективного модифікатора для нафтових бітумів з доступної сировини.

Вищенаведені зауваження та запитання не погіршують загального позитивного враження від роботи і не викликають сумніву у достовірності результатів роботи та висновків, що них дійшов дисертант.

За темою і змістом дисертація цілком відповідає спеціальності 161 – хімічні технології та інженерія.

Матеріал викладено в логічній послідовності, стиль викладання забезпечує сприймання матеріалу, окремі розділи мають між собою відповідні логічні зв'язки.

Належний рівень планування і виконання висвітлених у роботі досліджень, отримання достовірних результатів, їх обробку та узагальнення й формулювання висновків не викликає сумніву, а його наукова добросовісність не викликає сумніву.

На підставі викладеного, беручи до уваги актуальність теми дисертаційної роботи, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, достовірність та обґрунтованість положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації, вважаю, що робота Демчука Юрія Ярославовича «БІТУМИ, МОДИФІКОВАНІ СМОЛАМИ, ОДЕРЖАНИМИ З ФЕНОЛЬНОЇ ФРАКЦІЇ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОЇ СМОЛИ», відповідає вимогам поточної редакції (від 12.07.2019 р.) Наказу МОН України від 12.01.2017 р. № 40 «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» та поточної редакції (від 29.10.2020 р.) Постанови Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 р. № 167 «Про проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії».

Вважаю, що дисертант Демчук Юрій Ярославович заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія (галузь знань 16 – хімічна та біоінженерія).

Офіційний опонент:

учений секретар Державного підприємства
«Український державний науково-дослідний
вуглехімічний інститут (УХІН)»,
доктор технічних наук, с.н.с.



Ф.Ф. Чешко