

## ВІДГУК

Офіційного опонента **Склабінського Всеволода Івановича** на дисертаційну роботу **Сімейка Костянтина Віталійовича** «**Науково-технологічні основи високотемпературних процесів у електротермічному псевдозрідженому шарі**», подану до захисту в спеціалізовану вчену раду Д 35.052.09 при Національному університеті «Львівська політехніка» представлену на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології

### **1. Актуальність дисертаційної роботи**

Особливістю електротермічного псевдозрідженого шару (ЕТПШ) є створення високо реакційного середовища в псевдозрідженому шарі частинок, через які проходить електричний струм. Це дозволяє значно інтенсифікувати хімічні реакції, які протікають в реакторі. Незважаючи на велику кількість досліджень техніка ЕТПШ так і не набула широкого промислового застосування, особливо у напрямку проведення високотемпературних процесів. Це вказує на актуальність здійснення комплексу досліджень направлених на розвиток науково-технологічних основ високотемпературних хімічних процесів у електротермічному псевдозрідженому шарі.

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

Роботу виконано в Інституті газу НАН України згідно тематичними планами наукових досліджень за науковими темами: «Наукові засади конверсії вуглеводнів у газу – реагенти для одержання вуглецевих і металевих наноматеріалів», ОК 0118U000456; проектам наукових програм НАН України «Фундаментальні аспекти відновлювано-водневої енергетики і паливно-комірчаних технологій», «Фундаментальні проблеми створення нових, наноматеріалів і нанотехнологій». Матеріали, що викладені у дисертації, одержано при виконанні гранту Президента України для підтримки досліджень молодих вчених «Дослідження теплофізичних особливостей процесу нанесення захисного піровуглецевого покриття на модель мікротвелу», РК 0119U103428; гранту для підтримки проектів науково-дослідних робіт молодих вчених НАН України «Розвиток енергоефективної технології

одержання піровуглецевих та пірографітових матеріалів», РК 0119U102685; спільного конкурсу НАН України — НАН Білорусі: «Розробка і дослідження енергоефективної інноваційної технології синтезу дрібнодисперсного карбиду кремнію з підвищеним ступенем чистоти в електротермічному киплячому шарі», РК 0120U101740; гранту для молодих учених Президії НАН України «Мікроплазмова нанотехнологія одержання пірокапсульованого у графіт кварцового піску, як сировини для виробництва чистого кремнію», РК 0113U004646; господарчих договорів: «Створення виробництва очищеного графіту Заваліївського родовища» з ТОВ «Заваліївський графітовий комбінат» № 33-2017 від 07.04.2017 та «Розроблення технологічної документації та виготовлення дослідних зразків прокладок з ТРГ для вузлів ущільнення парогенераторів АЕС» з ВП «КБ «Атомприлад» ДП «НАЕК «Енергоатом» № 36-148-08-16-00128/01-16 від 03.03.2016.

### **3. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, їх достовірність.**

Обґрунтованість положень і висновків дисертаційної роботи підтверджується використанням спеціально розроблених методів експериментальних досліджень, використанням сучасних засобів комп'ютерного моделювання та вимірювальних приладів, коректним використанням законів термо- та газодинаміки, зіставленням результатів розрахункового аналізу з експериментальними даними. Оцінка достовірності запропонованих теоретичних рішень і методів виконувалася шляхом зіставлення з достатньою кількістю спеціально поставлених експериментів.

### **4. Наукова новизна дисертаційного дослідження.**

Дисертаційна робота містить наукові положення та науково обґрунтовані результати у галузі процесів та обладнання хімічної технології, що розв'язують важливу науково-технічну проблему розвитку науково-технологічних основ реалізації високотемпературних (600 — 3000 °С) хімічних процесів у електротермічному псевдозрідженому шарі з одержанням чистого графіту, високотемпературного воденьвмісного газу, піровуглецевого покриття, пірографіту та чистого карбиду кремнію.

Серед основних положень наукової новизни можна виділити наступні:

- Вперше теоретично та експериментально доведено можливість очищення природного графіту з вітчизняних родовищ та штучного графіту у

високотемпературному ЕТПШ. Під дією високих температур (2500 – 3000 °С) у результаті хімічних реакцій і зміни фазового стану мінеральні домішки перетворюються у леткі сполуки та виходять у очисник разом зі скидним газом.

- На основі експериментальних даних виявлено вплив технологічних параметрів процесу піролізу вуглеводневих газів на формування мікроскопічної структури піровуглецю. Експериментально встановлено, що піролітичний вуглець, одержаний у результаті досліджень, майже не змінює свою мікроструктуру при витримці у перегрітій водяній парі. Розроблено методику визначення густини піровуглецевого покриття на дисперсному матеріалі.

- Вперше експериментально доведено утворення карбіду кремнію з капсульованого піровуглецем кварцового піску при високотемпературній обробці у реакторі з ЕТПШ (вихід карбіду кремнію складає 60 – 70 %).

- Розроблені теоретичні та технологічні основи технології одержання дрібнодисперсного карбіду кремнію у ЕТПШ з нанесенням піровуглецевого покриття на оксид кремнію та подальшим карботермічним відновленням у реакторах ЕТПШ. У порівняння з процесом одержання карбіду кремнію методом Ачесона прогнозується зменшення питомих енерговитрат на 8 %.

- Вперше експериментально доведена принципова можливість нанесення піровуглецевого покриття в ЕТПШ на моделі мікротвелу, які за своїми фізико-хімічними властивостями наближені до дисперсного ядерного палива ( $Dy_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ).

- Результати досліджень з нанесення піровуглецевого покриття у ЕТПШ на дисперсні матеріали з високою густиною ( $Dy_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ) можуть бути використані для створення хімічних технологій з метою застосування у спеціальній металургії (одержання чистих карбідів та елементів шляхом карботермічного відновлення).

- Вдосконалено методику розрахунку теплового балансу для проведення термохімічних процесів у типовому реакторі з ЕТПШ. Під час проведення експериментальних досліджень підтверджено адекватність даної методики.

## **5. Практичне значення одержаних результатів.**

1.) Одержані результати відкривають перспективу створення енергоефективної технології очищення природного графіту, яка забезпечує якісну

очистку графіту без шкідливих речовин в порівнянні з хімічними способами очищення. Результати досліджень передані ТОВ «Заваліївський графітовий комбінат».

2.) Визначено оптимальну температуру (1500 °С) та конструкцію реактору з ЕТПШ для виходу 98 % об. водню під час реакції піролізу метану.

3.) Результати досліджень з одержання високотемпературних водневмісних газів у ЕТПШ можуть бути використані при створенні виробництва водню для хімічної промисловості та інших галузей.

4.) Розроблена конструкція реактору з ЕТПШ з комбінованим способом нагрівання може бути застосована для термохімічної обробки діелектричного матеріалу без додаткового електропровідного матеріалу.

5.) Експериментально доведено можливість проведення в реакторах ЕТПШ технологічних процесів при температурах  $\geq 3000$  °С.

6.) Розроблена методика розрахунку теплового балансу може бути використана при проектуванні реакторів з ЕТПШ.

7.) Результати дослідження процесу нанесення захисного піровуглецевого покриття на моделі мікротвелу у реакторі з ЕТПШ можуть бути використані при конструюванні дослідного ядерного реактору з газовим теплоносієм.

8.) Підвищена на 20 – 30% ступінь механічної міцності пресованих прокладок з терморозширеного графіту в основу якого був закладений очищений у ЕТПШ природній графіт.

9.) Результати досліджень з виготовлення ущільнюючих прокладок з ТРГ передані ВП «Атоменергомаш» ДП НАЕК «Енергоатом» для створення виробничої ділянки. Повне освоєння всього циклу виробництва ущільнень з ТРГ дозволить ліквідувати імпортозалежність країни в цій сфері та підвищити безпеку експлуатації вітчизняних АЕС.

#### **6. Повнота викладення результатів роботи в опублікованих працях.**

Основні положення та результати дисертаційної роботи у достатній мірі викладені в опублікованих 38 друкованих працях, у тому числі 1 колективній монографії, 23 статтях у наукових фахових журналах (2 статті у міжнародній наукометричній базі Scopus, з них один відноситься до 1-го квартилю та 1 стаття у

міжнародній наукометричній базі Web of Science), 9 тезах доповідей на конференціях, 5 патентах України.

### **7. Аналіз основного змісту дисертаційної роботи.**

Дисертація складається із вступу, 8 розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Основна частина дисертації представлена на 323 сторінках і містить 61 таблицю та 141 рисунок. Загальний обсяг роботи складає 391 сторінку.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, показано зв'язок дисертації з науковими програмами і темами, сформульовано мету та завдання досліджень, наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, наведено особистий внесок здобувача, а також інформацію про апробацію результатів дисертації та основні публікації.

У **першому** розділі на основі літературних джерел здобувачем проведений аналіз теплотехнічних параметрів, енергетичних витрат та технологічних особливостей високотемпературних хімічних процесів для визначення можливості застосування техніки ЕТПШ. Визначені перспективні напрямки високотемпературних процесів до яких доцільно застосовувати техніку ЕТПШ.

**Другий розділ** дисертації присвячено методам дослідження, які використовував здобувач під час виконання роботи. Дослідження ґрунтуються на експериментальних методах вивчення високотемпературних термохімічних процесів у ЕТПШ. Для аналізу ефективності теплових процесів і режимів роботи використовуються термодинамічні методи (програма «TERRA»), методи теорії подібності, методи теорії тепло- та масообміну. Вимірювання витрат та складу газів, температури процесу, визначення щільності іонізуючого випромінювання, тепловізорні, мікроскопічні та рентгеноструктурні дослідження здійснювались з використанням сучасного, у тому числі імпортного (США, КНР, Японія, Великобританія, ФРН), обладнання.

У **третьому** розділі наведений розрахунок теплотехнічних характеристик основних термохімічних процесів та результати моделювання високотемпературного теплообміну в ЕТПШ. На основі проведених термодинамічних розрахунків визначено оптимальні температури для досягнення термодинамічної рівноваги основних високотемпературних термохімічних реакцій, для яких доцільно використовувати техніку ЕТПШ. У даному розділі наведено

удосконалену здобувачем методику розрахунку теплового балансу та комп'ютерне моделювання газового потоку та теплообміну для типового реактору з ЕТПШ.

У **четвертому** розділі описано спеціально створене експериментальне обладнання для дослідження високотемпературних хімічних процесів у ЕТПШ, а саме створений парк експериментальних установок з ЕТПШ з різними характеристиками та способом нагрівання.

У **п'ятому** розділі наведено технологічні аспекти енергоефективної та екологічно безпечної технології високотемпературного очищення природного графіту. Відповідно до проведених здобувачем досліджень теоретично і експериментально доведена можливість високотемпературного очищення природного графіту в ЕТПШ.

У **шостому** розділі наведено результати досліджень з визначення теплотехнічних та технологічних особливостей процесу одержання високотемпературних водневмісних газів у ЕТПШ. Експериментально встановлено, що найбільший вихід водню (98 %об.) під час піролізу метану досягається при температурі 1773 К в реакторі з класичним ЕТПШ, тверда фаза псевдозрідженого шару якого складається з дробленого штучного графіту фракцією 0,07-0,14 мм. Описані результати досліджень відкривають перспективу створення енергоефективної технології одержання водню. Висока температура одержуваного водневмісного газу дає можливість використання його в різних високотемпературних процесах за участю водню.

У **сьомому** розділі наведені результати досліджень високотемпературних процесів у ЕТПШ для створення хімічних технологій одержання матеріалів. При зіставленні одержаних експериментальних даних щодо впливу різних факторів на досліджуваний процес (температура процесу, спосіб нагрівання, густина та мікроструктура одержаного піровуглецю) з літературними даними здобувачем запропонована залежність структури від температури та впливу плазми мікророзряду (ПМР). Одержані експериментальні результати карботермічного відновлення оксиду кремнію капсульованого піровуглецем вказують на можливість створення двохстадійної технології одержання чистого карбїду з використанням обладнання з ЕТПШ.

У **восьмому** розділі наведено результати досліджень високотемпературних процесів у ЕТПШ для створення хімічних технологій у напрямку енергетики. На підставі проведених досліджень розроблено технологію виготовлення ущільнюючих елементів шляхом пресування графітової фольги з ТРГ (основа ТРГ – графіт, що попередньо одержували шляхом високотемпературного очищення в ЕТПШ). Доведено принципову можливість нанесення піровуглецевого покриття на моделі мікротвелу  $Dy_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ .

У **загальних висновках** викладені найбільш вагомні наукові та практичні результати які сприяли розв'язуванню наукової проблеми.

**Додатки** містять: акти використання результатів дисертаційної роботи, рецензію ДП НАЕК «Енергоатом», розрахунки теплових ефектів реакцій, економічні розрахунки, опис розрахунку похибок в програмі Microsoft Office Excel, розрахунок питомих енерговитрат для досліджуваних процесів та порівняння їх з існуючими технологіями, список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації.

**Автореферат** ідентичний за змістом з основними положеннями дисертації і достатньо повно відображає її основні наукові результати, що одержані здобувачем, а обсяг відповідає встановленим нормам. Оформлення дисертації та автореферату відповідає вимогам МОН України (наказ № 40 від 12.01.2017). Дисертаційна робота відповідає паспорту спеціальності 05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології. Інформація про одержані результати у кандидатській дисертації здобувача «Енергоефективна технологія одержання матеріалів електротермічним піролізом вуглеводневих газів» (спеціальність 05.14.06 – технічна теплофізика та промислова теплоенергетика) в тексті докторської дисертації здобувача відсутні без відповідного посилання.

**Коментар у цілому по роботі.** Слід визначити, що автор дуже глибоко володіє описом проблеми впровадження технологій на основі використання ЕТПШ для одержання різноманітних продуктів у різних галузях промисловості, на що вказує глибокий аналіз виробництва різноманітних продуктів не тільки у різних областях промисловості та ядерної енергетики, а і у різних країнах світу. Такий підхід дозволив автору провести цілеспрямовано велику кількість досліджень, розробити

найсучасніші рекомендації щодо використання таких технологій та впроваджувати їх у промисловість.

Треба також визначити велику складність проведених експериментальних досліджень, великий спектр сучасного обладнання та цінність отриманих результатів, що у значній мірі компенсує неможливість досконалого теоретичного опису процесів, що досліджувалися. Водночас, маючи на увазі складність теоретичного опису процесів у ЕТПШ, така дисертаційна робота заснована на великому обсягу складних експериментальних досліджень, та має велике значення.

**8. Зауваження щодо змісту і оформлення дисертації та автореферату, завершеності дисертації в цілому:**

- 1) На стор.2. дисертації вказано: «...на основі термодинамічних розрахунків визначені основні теплофізичні характеристики високотемпературних процесів які доцільно проводити у ЕТПШ». Посилання на це твердження не зустрічається далі.
- 2) Стор.3. «при випробуваннях дослідних зразків пресованих прокладок з терморозширеного графіту (в основу якого закладений графіт очищений у ЕТПШ) було визначено, що їх механічна міцність відповідає показникам раніш використовуваних прокладок фірми «Гідропрес» (РФ).». Таке завдання є рівнем інженерних досліджень.
- 3) Стор.32 Є вислів: «8. Розробити методику розрахунку теплового балансу ЕТПШ для проведення термохімічних процесів.». Надалі по тексту роботи не проглядається ця методика у сконцентрованому вигляді.
- 4) Є вислів: «Наукова новизна одержаних результатів. 1. Вперше експериментально доведено можливість очищення природного графіту Заваліївського родовища та штучного графіту у високотемпературному ЕТПШ.». Назва дисертації носить фундаментальний характер то відповідно і потрібно отримати результати досліджень фундаментального характеру. Такі висновки звужують значення досліджень, що проведені.
- 5) Стор.33, вказано: «7. Удосконалено методику розрахунку теплового балансу для проведення термохімічних процесів у типовому реакторі з ЕТПШ. Під час проведення експериментальних досліджень підтверджено адекватність даної методики. У порівнянні з методиками В.О. Богомолова та О.П. Кожана



- враховано тепловий ефект реакцій.». Не зрозуміло у чому полягає удосконалення методики
- 6) Стор.97, вказано: «Основним тепловим параметром, яким здобувач описує процеси теплообміну у ЕТПШ є тепловий баланс.». Спірний вислів, бо тепловий баланс це є рівняння до якого входить декілька параметрів.
  - 7) Загалом по розділу 1 відсутній аналіз літературних джерел з досліджень псевдозрідженого шару у той час як цей процес відіграє значно роль у ЕТПШ.
  - 8) По розділу 2. Для кращого сприймання методик дослідження різних параметрів, опис яких викладено у розділі 2, бажано було б викласти загальний опис процесу, що досліджувався, з пояснення усіх стадій та факторів (параметрів) які впливають на ці стадії.
  - 9) У розділі 3 наведені розрахунки та висновки (наприклад, на стор. 109 «Молярна маса газової фази  $MMg$  зменшується у діапазоні температур від  $300\text{ }^{\circ}K$  до  $1500^{\circ}K$  що вказує на збільшення твердої фази у системі ...»), що носять гіпотетичний характер, бо не зрозуміло чи перевірялись ці висновки у ході експериментів.
  - 10) Розділ 3. Є вислови «Оскільки в Інституті газу НАН України немає ліцензії для роботи з ядерними матеріалами дослідження обмежилися нанесенням піровуглецевого покриття на модель мікротвелу» але не зрозуміло до яких похибок або до яких наслідків може привести таке обмеження досліджень.
  - 11) Розділ 3. Не достатньо обґрунтовано чому виникла потреба проводити дослідження саме з оксидом диспрозій, оксидом самарію та оксидом гадолінію адже диспрозій, самарій і гадоліній це досить специфічні елементи та в Україні руди лантанідів не видобуваються та чи дослідження на цих елементах можна переносити на процеси у реакторах ЕТПШ з реальними продуктами.
  - 12) Стор. 156 вказано: «Рис. 3.24. Розподілення температур у типовому реакторі ЕТПШ при температурі реакційної зони  $2500\text{ }^{\circ}C$ » На цьому рисунку та інших подібних рисунках не вказано напрям руху потоків, продукту, що підводиться та відводиться з реактора та незрозуміло чи впливають ці операції на зміну полів температур.
  - 13) Розділ 4. «Рис. 4.1. Схема лабораторного реактора з ЕТПШ для дослідження процесу повітряної конверсії вуглеводневих газів». Дослідження проводилися у

реакторі періодичної дії. Бажано додаткове обґрунтування щодо поширенні отриманих результатів на реактор безперервної дії та можливості створення таких реакторів.

- 14) Розділ 4. Трапляються вислови, наприклад, «Рис. 4.19. Схема реактору модернізованої лабораторної установки для визначення принципової можливості проведення повітряної конверсії вуглеводневих газів у ЕТПШ» але пояснень у чому полягала модернізація не наведено.
- 15) Розділ 4. При описі установок, що наводяться у цьому розділі, бажано б було виділяти особливості, відмінності кожної установки та її призначення, перетворення матеріалів та продукти, що були отримані. Відсутність такого опису ускладнює сприймання особливостей роботи цих установок.
- 16) Розділ 5. Відсутній теоретичний опис руху потоків та псевдозрідженого природного графіту на холодній моделі або обґрунтування неможливості такого опису.
- 17) Розділ 5, стор. 198, вказано: «Для забезпечення гарного перемішування матеріалу робоча зона реактора виконана у вигляді графітового конуса з кутом розкриття  $25^\circ$ , що забезпечувало створення «фонтануючого шару». Не зрозуміло яким чином (теоретично чи по результатам експерименту) обґрунтовувався кут розкриття конусу.
- 18) Розділ 5. З тексту не зрозуміло чи, при вимірюванні та обстеженні динаміки зміни електричних характеристик псевдо зрідженого шару при обробці графіту різних марок, було проведене паралельне візуальне дослідження. Наприклад (рис. 5.15, 5.20), вказано наявність дугового режиму. Чи підтверджено це візуальними дослідженнями? Адже це було б непрямим підтвердженням вірності замірів.
- 19) У розділі 6 приведено результати експериментальних досліджень з утворенням монооксиду карбону, який є дуже шкідливою сполукою. Бажано зрозуміти чи розробляє автор рекомендації у своїй технології щодо перетворення монооксиду карбону у діоксид карбону.
- 20) Висновки у розділі 6 страждають констатацією фактів без додаткових пояснень. Наприклад, «4. Структура піровуглецю вказує що на поверхні присутні наночастинки листоподібного вуглецю, їх розмір в діапазоні від 1 до 100 нм.».

Для науковців та розробників нових аналогічних реакторів бажано мати висновки у вигляді рекомендацій.

- 21) У розділі «8.1.1. Теоретичні основи технології.» приведено докладний опис можливих технологічних операцій які автор рекомендує до використання у технології іммобілізації радіоактивних матеріалів. Але у цьому описі не наводяться конкретні вагові, концентраційні, витратні параметри та параметри тиску. Щодо температурних режимів то цей параметр має досить неконкретні, межі. Наприклад «У реакторі з електротермічним псевдозрідженим шаром при температурі 900 ...1600 °C проводять процес .....,» або «Після виходу на режим 800 ...1200 °C азот замінювали на вуглеводневий газ .....». За таких умов практично дуже складно втілити дані рекомендації у життя.
- 22) Розділ 8. З тексту не зрозуміло які нові параметри по результатам своїх експериментальних або теоретичних досліджень у формулах (8.1) та (8.2) рекомендує використовувати автор. Інакше це виглядає як загальновідомий підхід до складання рівняння теплового балансу любого обладнання.
- 23) Деякі загальні питання. З дисертаційної роботи та автореферату не зовсім зрозуміло чому теоретичний опис процесів у ЕТПШ обмежений автором тільки розглядом теплового балансу. Відсутні пояснення щодо того чи були спроби теоретичного опису інших процесів та, якщо на даному етапі розвитку математичного апарату це зробити поки що неможливо, відсутнє обґрунтування таких теоретичних обмежень або достатність теоретичних досліджень термодинамічних процесів для загального розрахунку технології з використанням ЕТПШ.

### **9. Загальний висновок по дисертаційній роботі.**

Дисертаційна робота Сімейка Костянтина Віталійовича «Науково-технологічні основи високотемпературних процесів у електротермічному псевдозрідженому шарі» є завершеною науковою працею, в якій одержано нові науково обґрунтовані результати у галузі процесів та обладнання хімічної технології, що в сукупності розв'язують важливу науково-прикладну проблему створення науково-технологічних основ реалізації високотемпературних (600 — 3000 °C) хімічних процесів у електротермічному псевдозрідженому шарі з

одержанням чистого графіту, високотемпературного воденьвмісного газу, піровуглецевого покриття, пірографіту та чистого карбїду кремнію.

З огляду на те, що для України проблема створення вітчизняних технологій виробництва продуктів з високими енерго- та ресурсозатратами впливом та, особливо, створення виробництва вітчизняного ядерного палива з використанням мікротвелів, що у значній мірі підвищить безпеку АЕС, є актуальною проблемою, яку вирішує робота автора, вважаю, що за актуальністю, науковою новизною, обґрунтованістю та достовірністю наукових положень, висновків, одержаними новими результатами та їх практичною цінністю дисертація відповідає паспорту спеціальності 05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології та вимогам п.п 9, 10, 12 «Порядку присудження наукових ступенів» затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року, які висуваються до докторських дисертацій, а її автор, Сімейко Костянтин Віталійович, заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології.

Офіційний опонент

доктор технічних наук, професор,  
завідувач кафедри хімічної інженерії  
Сумського державного університету



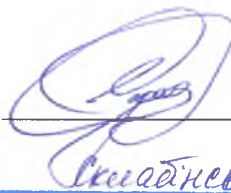


В.І. Склабінський

Підпис В.І. Склабінського ЗАСВІДЧУЮ

Декан ф-ту ТеСЕТ СумДУ





А.Г. Гусак

Підписи Гусак А.Г.  
засвідчую  
проц. і кадрів  
Др. Н.Ю. Андусова