В І Д Г У К

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Римар Тетяни Ернстівни

«Розробка наукових основ НВЧ-технології композиційних матеріалів для теплоізоляції на основі рідинного скла»,

представлену на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.23.05 – будівельні матеріали та вироби

Структура та обсяг дисертації. Представлена на відгук дисертаційна робота складається зі вступу, п`яти розділів теоретичного та експериментального матеріалу, загальних висновків, списку використаних джерел (359 найменувань) та 4 додатків. Дисертаційна робота викладена на 362 сторінках основного тексту, містить 48 таблиць і 106 рисунків. Оформлена робота згідно чинних вимог.

Актуальність теми. Основи енергозберігаючих технологій у будівництві є важливою складовою реалізації принципів стратегії сталого розвитку. На сучасному етапі будівельна галузь має бути орієнтована на інноваційні будівельні матеріали, потенціал яких відповідає вимогам ресурсо- і енергоефективного виробництва. У цьому напрямку значний інтерес представляють теплоізоляційні матеріали (ТІМ) для промислового обладнання та трубопроводів. На даний час в якості таких теплоізоляційних матеріалів широко застосовуються мінераловатні та базальтові утеплювачі. В той же час, значна частина традиційних теплоізоляційних матеріалів не забезпечує нормативних вимог теплових втрат відповідно ДСТУ-Н Б А.3.1-29:2015. Разом з тим, для забезпечення необхідних технічних характеристик під час експлуатації обладнання та трубопроводів при дії високих температура (до Т=600 °С) виникає необхідність пошуку нових підходів щодо вибору ефективних теплоізоляційних матеріалів. Для вирішення такої проблеми автор використовує комплексний підхід, який полягає у використанні електромагнітного випромінювання надвисокочастотного діапазону для одержання силікатних теплоізоляційних матеріалів на основі рідинного скла, що забезпечує покращенні фізико-технічні властивості, вогнестійкість при необхідному терміні експлуатації та екологічність (відсутність деполімеризації матеріалу та виділення токсичних речовин в атмосферу). Автор показує можливість керування процесами структуроутворення рідинноскляної композиції за рахунок об`ємного прогріву та її модифікування добавками коагуляційно-кристалізаційних процесів з врахуванням особливостей утворення гетерогенної структури теплоізоляційних матеріалів.

Актуальність теми підтверджується тим, що робота проведена в межах науково-дослідних робіт «Термостійкі теплоізоляційні матеріали на основі неорганічного полімеру – рідкого скла» (№ ДР 0114U005449), «Полімерні піноматеріали з використанням рідкоскляного грануляту» (№ ДР 0116U008701) і госпдоговірної роботи "Отримання спіненого полімерного наповнювача для теплоізоляції" (ТОВ «Хімекселен»), в яких здобувач була керівником.

Аналіз основного змісту роботи, її наукової новизни, ступеня обґрунтованості наукових положень та висновків.

Основні **наукові положення** полягають у розробленні наукових основ НВЧ-технології композиційних матеріалів для теплоізоляції на основі рідинного скла,

які базуються на встановлених автором закономірностях формування структури і властивостей теплоізоляційних матеріалів в залежності від параметрів надвисокочастотного випромінювання, модифікаторів коагуляційно-кристалізаційних процесів, пороутворювачів і піностабілізаторів.

У якості **наукової новизни** слід відзначити встановлені автором закономірності впливу надвисокочастотного випромінювання на процеси структуроутворення рідинноскляної композиції при її поризації, які визначаються вдвічі більшим значенням ступеня перебудови структури за рахунок об'ємного прогріву порівняно з конвективним нагрівом, що підтверджується покращеними фізико-механічними властивостями. У роботі розкрито роль модифікаторів коагуляційно-кристалізаційних процесів, які при дії НВЧ випромінювання за рахунок контактно-конденсаційного і колоїдно-коагуляційного механізмів твердіння сприяють утворенню гетерогенної структури теплоізоляційних композицій на основі рідинного скла з підвищеними показниками міцності і водостійкості, що в комплексі дозволило автору розробити наукові основи створення НВЧ-технології теплоізоляційних матеріалів на основі рідинного скла.

Обґрунтованість основних наукових положень, висновків і рекомендацій базується також на представленому в роботі аналітичному і експериментальному матеріалах. Наукові положення, сформульовані в дисертації, достатньо обґрунтовані. Кожен пункт наукової новизни в повній мірі підтверджений теоретичними та експериментальними дослідженнями.

У вступі наведені відомості щодо обґрунтованості обраної теми, мети та завдань досліджень, наукової новизни та практичної цінності роботи, апробації одержаних результатів, опублікування основних положень дисертації.

У першому розділі проведено огляд науково-технічної інформації щодо різних видів теплоізоляційних матеріалів на основі силікатної сировини; проведено аналіз традиційних теплоізоляційних матеріалів, які використовуються в теплоенергетиці в якості теплоізоляційного шару обладнання та трубопроводів. Показано, що теплоізоляційні матеріали на основі рідинного скла характеризуються негорючістю та стабільністю властивостей при високих температурах. Акцентовано увагу, що перспективним напрямком зменшення енерговитрат на виробництво теплоізоляційних композиційних матеріалів є застосування НВЧ технології, яка за рахунок об'ємного прогрівання шару матеріалу дозволяє отримати покращені властивості. На основі цього автором висунута робоча гіпотеза щодо виготовлення ефективних композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі рідинного скла при більш низьких температурах та впродовж значно меншого часу термооброблення з використанням НВЧ випромінювання при мікрохвильовому впливі порівняно з традиційним конвективним нагрівом.

У другому розділі охарактеризовано компонентний склад рідинноскляних композицій для отримання теплоізоляційних матеріалів та проаналізовано фізико-хімічні процеси, що протікають при їх спученні. Наведено характеристики розчинів на основі рідинного скла; на основі літературних даних сформульовано основні критерії підбору сировинних сумішей рідинноскляних композицій для проведення їх мікрохвильового нагріву. Представлено

відмінності у компонентному складі рідинноскляних композицій для виготовлення теплоізоляційних матеріалів під дією НВЧ випромінювання та при температурі навколишнього середовища. Встановлено, що алюмінієва пудра є ефективним газоутворюючий агентом при виробництві ТІМ в нормальних умовах, тоді як добавка оксиду цинку - у композиціях, що спучуються під дією НВЧ випромінювання. Показано, що ефективними стабілізаторами спученої системи є неіоногенні ПАР. Автором теоретично обгрунтовано фізико-хімічні процеси, які протікають у рідинноскляних композиціях при їх спученні та методи отримання рідинноскляних гранул при їх формуванні.

Разом з тим, у 2 розділі автор подає загальну відому інформацію щодо рідинного скла (с. 83-85), газоутворювачів (с.106-108) та поверхнево-активних речовин (ПАР), зокрема їх класифікацію (с. 108-111), що доцільно було розглянути у розділі 1. В той же час неясно, якими конкретно властивостями характеризувались матеріали, використані для розроблениих рецептур (табл. табл. 2.3-2.4, с. 129-130). Також досліджено вплив добавок на динамічну в`язкість композицій на основі рідкого скла; при цьому доцільно було встановити кінетику зміни pH середовища, що має визначальне значення у процесах структуроутворення РСК.

У третьому розділі розглянуто вплив модифікуючих і мінеральних добавок на формування властивостей гранульованих рідинноскляних композицій. Показано, що в`язкість РСК в значній мірі залежить від адсорбційної та катіонобмінної здатності модифікуючих добавок, а найбільш оптимальним комплексом технічних показників характеризується матеріал з вмістом 1,5-2 мас.% ZnO, що відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.6-189:2013. Автором встановлено, що РСК, виготовлена з використанням ZnO, володіє найбільш високим значенням ступеня перебудови структури (0,68-0,58) в поєднанні з низькою середньою густиною (190-240 кг/м^3). Також виявлено, що ZnO сприяє утворенню в структурі сирої гранули РСК з достатньою кількістю твердої фази без руйнування структури молекули і переходу зв`язаної води у вільну, а також забезпечує інтенсивне спучення РСК. Встановлено, що застосування НВЧ випромінювання дозволяє отримати гранульовані теплоізоляційні матеріали з підвищеними технічними показниками при більш низьких енергетичних витратах на їх виробництво. Представлено кінетичні параметри спучення гранульованого ТІМ при конвективному нагріві.

Разом з тим, в п. 3.1.3 (с. 152-156) використано терміни уявна густина та дійсна густина, що не відповідає термінології національних стандартів. Також викликають сумнів значення питомої поверхні (с.151-152) заліза (III) оксиду (13,82 м^2/г), каоліну (29 м^2/г), оксиду цинку (35 м^2/г). Неясно, який метод аналізу застосовано при визначенні питомої поверхні.

У розділі 4 дисертації проведено дослідження властивостей композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі рідинноскляного грануляту. Автором доведена ефективність введення гранульованого заповнювача в рідинноскляне зв`язуюче для виробництва композиційних ТІМ, що забезпечує підвищення міцнісних показників, зменшення гігроскопічності та водопоглинання матеріалу. Показано, що комплексне введення напівводного гіпсу з портландцементом дозволяє направлено керувати твердненням композиції, алюмінієва пудра

забезпечує необхідне спучення для подальшого рівномірного перемішування РСК, поверхнево-активна речовина ОП-10 чинить стабілізуючу дію та сприяє отриманню матеріалу з однорідною дрібнопористою структурою. Встановлено, що розроблений ТІМ характеризується низькою середньою густиною (240-260 кг/м^3) і теплопровідністю (0,055-0,06 Вт/м·К); лінійна температурна усадка складає 5-6 %. З використанням методів фізико-хімічного аналізу встановлено каталітичну функцію модифікаторів в контактно-конденсаційному і колоїдно-коагуляційному механізмах тверднення РСК, що під дією НВЧ випромінювання сприяють утворенню гетерогенної структури з підвищеною міцністю та водостійкістю.

У розділі 4 (с. 304-307) наведено рисунки (дифрактограми, дериватограми, рис. 4.53-4.57) недостатньо високої якості, що ускладнює аналіз результатів фізико-хімічних досліджень. При цьому на дифрактограмах (рис. 4.53, 4.54) показано область кутів 2Ѳ лише від 18-20 ^{0}, а область менше 16 ^{0} не фіксується, що не дозволяє ідентифікувати важливі рефлекси цілого ряду утворених фаз.

При визначенні енергоспоживання і ККД сушильної і НВЧ-установок при отриманні композиційних ТІМ (п. 4.2.8, с. 302-304) неясно, яка частина енергії електромагнітного випромінювання перетворюється на теплоту, що сприяє інтенсивній поризації з об`ємним розширенням РСК; при цьому слід було показати кінетику зміни температури при НВЧ обробці композицій.

У п'ятому розділі наведено технологію одержання гранульованого і композиційних теплоізоляційних матеріалів та проведено їх техніко-економічну оцінку. Представлені технологічні параметри отримання гранульованих матеріалів та на основі результатів досліджень встановлена висока ефективність дії НВЧ випромінювання. Проведено вибір технологічного режиму спучення композиційних теплоізоляцінних матеріалів під дією НВЧ-випромінювання. З використанням методу математичного планування експерименту за критеріями середньої густини та міцності проведено оптимізацію технологічних параметрів композиційних ТІМ під дією НВЧ випромінювання. Встановлено, що підвищені фізико-механічні показники композиційних ТІМ на основі рідинного скла забезпечуються шляхом об'ємного омонолічування при НВЧ випромінюванні. З використанням НВЧ-технології випущено дослідну партію композиційного теплоізоляційного матеріалу. Встановлено, що вартість розробленого композиційного ТІМ є в 1,25 рази нижчою порівняно з ТІМ на основі піноскла.

В той же час, з рис. 5.11, а, та рис. 5.14, а, неясно, яке водопоглинання було визначено (масове чи об`ємне). В розділі 5 значна увага приділена технології одержання композиційних ТІМ на основі рідинного скла, наведено сфери їх застосування (с. 360). При цьому вказується, що «при використанні такої теплоізоляції збільшується економія енергоресурсів і термін служби агрегатів», що не підтверджено реальним промисловим впровадженням. Також слід відзначити, що в експериментальних розділах 3-5 дисертації автор значну увагу приділяє відомим теоретичним даним (с. 139-142, с. 174, с. 195-197, с. 204, с. 341-343, с. 364), що не визначають практичну цінність роботи.

В цілому, наведений аналіз результатів досліджень дозволяє зробити загальний висновок про те, що деякі результати досліджень та висновки автора є дискусійними, проте основні наукові положення, які розробляються в розділах

3–5 дисертаційної роботи є обґрунтованими і такими, що базуються на отриманих експериментальних результатах.

Практичне значення роботи полягає в отриманні гранульованих і композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі рідинного скла з використанням НВЧ технологій. Встановлено, що оптимальними умовами для проведення процесу спучення гранульованих і композиційних матеріалів в НВЧ-установці є вихідна потужність - 650 Вт, атмосферний тиск, обертання зразка, що забезпечує отримання матеріалу з низькою середньою густиною та підвищеною міцністю. Розроблено технологічну схему виробництва композиційних матеріалів, яка полягає в одночасній поризації з об`ємним розширенням гранул і зв'язуючого під дією НВЧ випромінювання. На підприємстві ТОВ «Хімекселен» виготовлено дослідні партії гранульованого та композиційного матеріалів на основі рідинного скла для теплоізоляції, які введені в експлуатацію на ТОВ «ДАЙМОНТХІМ» (м. Сєвєродонецьк). В ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України (м. Харків) проведено випробування технічних характеристик матеріалів. Практична цінність результатів роботи також підтверджується використанням результатів у навчальному процесі кафедри хімічної інженерії та екології СНУ ім. В. Даля.

За результатами досліджень доцільно було розробити проект технічних умов для гранульованих і композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі рідинного скла, одержаних за НВЧ-технологією, що дозволяє представити переваги розробленого теплоізоляційного матеріалу порівняно з його аналогами.

Достовірність і новизна наукових положень, висновків і рекомендацій, викладених у дисертаційній роботі Римар Т.Е., не викликає сумніву, оскільки підтверджується достатнім обсягом виконаних теоретичних та експериментальних досліджень, методично правильною їх постановкою, використанням необхідного спектру методів досліджень і випробувань.

Загальні висновки по роботі висловлені чітко та аргументовані конкретними результатами.

Основні положення дисертації викладені в повній мірі в 39 опублікованих роботах, в тому числі 22 статті у наукових фахових виданнях України; 5 - у наукових періодичних виданнях, які індексуються міжнародною наукометричною базою Scopus; 9 публікацій апробаційного характеру та 8 додаткових публікацій.

Ідентичність автореферату основним положенням дисертації

Зміст автореферату є ідентичним до основних наукових положень дисертаційної роботи. Автореферат містить необхідну інформацію, яка дає достатнє уявлення сутності досліджень і отриманих результатів.

По роботі є наступні зауваження:

1. Автором визначена роль модифікаторів коагуляційно-кристалізаційних процесів в умовах мікрохвильового випромінювання, зокрема показано, що добавка ZnO сприяє сповільненню процесів гелеутворення, збільшує час досягнення рівноважного стану та забезпечує оптимальну в'язкість суспензії для подальшої її поризації. Разом з тим, слід було встановити механізми взаємодії оксиду цинку в композиціях на основі рідинного скла. Характерно, що оксид цинку (ZnO) практично нерозчинний у воді, а при його взаємодії з

розчинами лугів утворюються комплексні три-, тетра- та гексагідроксоцинкати, які в залежності від реакції середовища можуть змінювати склад, зокрема з утворенням $Na[Zn(OH)_3]$. При цьому в процесі сплавлення можливе утворення цинкату Na_2ZnO_2. Проте в дисертації такі механізми не розглядаються.

2. У дисертаційній роботі (розділ 3) слід глибше дослідити методом РФА характер продуктів взаємодії модифікатора $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ в контактно-конденсаційному і колоїдно-коагуляційному механізмах твердіння рідинноскляних композицій в залежності від концентрації на прикладі модельної системи $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O - Na_2SiO_3$. Так, згідно даної реакції продуктами взаємодії повинні бути гідросилікати кальцію C-S-H різної основності та сульфат натрію у вигляді мірабіліту $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Утворення воластоніту $CaSiO_3$ можливе після повної дегідратації гідросилікатів кальцію та їх спікання, а сульфатні фази в дисертації взагалі не висвітлені. Дослідження сировинних сумішей методом диференційно-термічного аналізу дозволили б виявити фазові перетворення в процесі нагрівання суміші та при термоспученні.

3. Автор наводить значення розміру частинок оксиду заліза (0,7 мкм), каоліну (0,2-0,4 мкм), кальциту (0,4-0,6 мкм) та оксиду цинку (0,4-0,6 мкм) (с. 145-147) та умовно порівнює їх вплив на в'язкість композиції, а також вказує, що «рідинне скло, внаслідок високої дисперсності його твердої фази, знаходиться в метастабільному, нестійкому стані…» (с. 148). При цьому неясно, який гранулометричний склад досліджуваних добавок. Також доцільно було розкрити механізм дії вказаних добавок у рідинноскляних композиціях з врахуванням їх дисперсності при НВЧ випромінюванні, що дозволило б підвищити наукову цінність роботи.

4. У розділі 4 (табл. 4.20, с. 292) наведено значення міцності на згин та стиск ТІМ, відповідно міцність на згин складає 0,5-0,55 МПа, міцність на стиск - 0,4-0,45 МПа. Необхідно обґрунтувати, за рахунок чого значення міцності на згин є вищими від міцності на стиск. Незрозумілим також є висновок, що «..вдається отримати композиційні ТІМ з кращим комплексом експлуатаційних властивостей» (с. 293), тоді як у зведеній таблиці 4.20 (с. 292) вказано фізико-механічні та теплофізичні характеристики композиційного ТІМ.

5. У п'ятому розділі наведено результати трифакторного трирівневого плану експерименту та проведено оптимізацію технологічних параметрів отримання композиційних ТІМ під дією НВЧ випромінення. Разом з тим, автором показано, що поєднання високої міцності при пониженій середній густині досягається при значеннях основних факторів, які відповідають верхньому рівневі. В той же час, необхідно було розширити діапазон зміни основних факторів (потужність випромінювання, тривалість процесу, тиск) в сторону більших значень, що дозволило б в більш повній мірі оцінити ефективність оптимізації міцності при пониженій середній густині ТІМ.

6. У дисертаційній роботі та авторефераті вказано, що «розроблені рецептури для отримання гранульованих і композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі рідинного скла» забезпечують «їх високі експлуатаційні властивості, що задовольняють вимогам ДСТУ Б В.2.6-189:2013 та ДСТУ-Н Б А.3.1-29:2015». В той же час, з результатів досліджень неясно, яким технічним вимогам відповідає розроблений теплоізоляційний композиційний матеріал і

якими теплофізичними властивостями характеризується згідно з ДСТУ Б В.2.6-189:2013 (додаток А, табл. А.1). Також незрозуміло, які «високі експлуатаційні властивості» забезпечуються згідно вказаних стандартів, тоді як ДСТУ Б В.2.6-189:2013 регламентує вимоги за критеріями теплофізичних характеристик, а згідно з ДСТУ-Н Б А.3.1-29:2015 (наприклад, адгезія, ударна міцність та ін.).

7. В розділі 5 представлено розроблену технологію одержання гранульованих і композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі рідинного скла в умовах НВЧ випромінювання та розраховано їх собівартість і економічну ефективність (п. 5.8, табл. 5.8-5.11). В той же час, в роботі не наведено промислово-дослідне впровадження композиційних матеріалів для теплоізоляції на основі рідинного скла. Крім цього слід було визначити довготривалі експлуатаційні характеристики розроблених теплоізоляційних матеріалів, особливо в умовах підвищених температур. Доцільно також розрахувати товщину теплової ізоляції промислового устаткування та трубопроводів залежно від термічного опору та робочої температури в устаткуваннях.

Наведені зауваження не носять принципового характеру і в перспективі можуть бути враховані автором при проведенні подальших досліджень.

Дисертаційна робота Римар Т.Е. за об'ємом досліджень, рівнем їх виконання, новизною є завершеною науково-дослідною роботою, яка може бути кваліфікована як перспективний науковий напрям, містить нові наукові результати, що в комплексі вирішують важливу науково-прикладну проблему щодо управління процесами структуроутворення композиційних матеріалів для теплоізоляції на основі рідинного скла, одержаних з використанням НВЧ-технології. Дисертація Римар Тетяни Ернстівни за рівнем її наукової новизни і практичною значимістю відповідає комплексу вимог МОН України та п.п. 9, 10, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», які ставляться до робіт на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року, а її автор – Римар Тетяна Ернстівна заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.23.05 - будівельні матеріали та вироби.

Офіційний опонент:
доктор технічних наук, доцент,
професор кафедри будівельного виробництва
Інституту будівництва та інженерних систем
Національного університету
“Львівська політехніка” Кропивницька Т.П.

Особистий підпис д.т.н., доцента Т.П. Кропивницької
“засвідчую”

Вчений секретар
Національного університету
“Львівська політехніка” Брилинський Р.Б.