

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Маракушиной Елены Николаевны на тему «Получение пеков и связующих веществ методом термического растворения углей», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.07 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Актуальность темы диссертационной работы. В России процессы переработки углей представлены в основном коксованием, который предназначен для получения кокса для нужд черной металлургии. Побочным продуктом является каменноугольная смола, которая является главным источником получения каменноугольного пека. Его выход в расчете на шихту коксования составляет в среднем всего около 2%.

Каменноугольный пек во всем мире используется для производства различных современных углеродных материалов, необходимых для многих отраслей промышленности: цветной и черной металлургии, электродной промышленности, в производстве полупроводниковых материалов и интегральных микросхем, химическом аппарато- и машиностроении, электрохимии, атомной энергетике, авиа- и ракетостроении. Потребности в пеке неуклонно растут. Между тем, в последние годы целенаправленные меры по снижению расхода кокса в черной металлургии приводят к спаду производства кокса и, как следствие, выпуска пека.

В России основным потребителем пека является динамично развивающаяся алюминиевая промышленность, где он используется для приготовления анодов. Отечественная коксохимия производит лишь около половины необходимого каменноугольного пека. Нехватка обеспечивается зарубежными поставками по более высокой цене. С другой стороны, использование каменноугольного пека сопряжено с экологической опасностью производства из-за высокой концентрации вредных ПАУ, таких как бенз(а)пирен.

В совокупности указанные негативные факторы приводят к настоятельной необходимости разработки альтернативного коксованию способа получения пеков с меньшей экологической опасностью. Наиболее перспективным в этом отношении представляется процесс термического растворения угля. В этой связи можно констатировать, что тема диссертационной работы Маракушиной Е. Н., посвященная получению альтернативных пеков методом термического растворения углей, является важной и актуальной.

Целью диссертационной работы являлось проведение исследований по получению пековых продуктов методом термического растворения углей в мягких условиях по температуре и давлению, установлению основных факторов, определяющих выход и свойства продуктов.

Формальные признаки диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, шести экспериментальных разделов, заключения, списка литературы из 125 наименований, списка сокращений и условных обозначений и приложения. Работа изложена на 137 страни-

цах, включает 37 рисунков и 41 таблицу. Основное содержание диссертации отражено в 16 публикациях, в том числе в 5 научных статьях в журналах, соответствующих перечню ВАК, и в 11 работах, опубликованных в материалах конференций.

Новизна исследования и полученных результатов диссертации Маракушиной Е. Н. несомненны. Научная новизна определяется тем обстоятельством, что в ней сформулирована задача получения альтернативного пека методом терморастворения угля для нужд производства анодов для алюминиевой промышленности. Установлены основные закономерности протекания процесса термического растворения углей в зависимости от стадии метаморфизма, типа растворителя, соотношения уголь: растворитель, температуры, продолжительности.

По результатам исследований обоснованы оптимальные условия процесса для получения угольных экстрактов с высоким выходом без использования молекулярного водорода и катализаторов.

С применением современных физико-химических методов получены новые данные о составе и свойствах полученных экстрактивных пеков и проведено сопоставление со свойствами традиционных каменноугольных, нефтяных и нефте-каменноугольных пеков. Установлено, что полученные экстрактивные пеки по основным показателям близки к каменноугольному и нефте-каменноугольному при более низком (в 2-3 раза), чем в традиционном каменноугольном пеке, содержании экологически опасных поликонденсированных ароматических углеводородов.

Практическая значимость

По полученным данным предложен альтернативный способ получения пеков с пониженным содержанием канцерогенных веществ из каменных углей марок ГЖ, Ж и Г, минуя стадию коксования. Обоснованы технологические параметры процесса, с использованием нового пека получен экспериментальный образец анода, свойства которого удовлетворяют существующим техническим требованиям.

Содержание диссертации

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования.

Первая глава посвящена литературному обзору способов получения жидких и пековых продуктов из углей. Подробно обсуждаются существующие методы получения пеков, в зависимости от технологических условий. Особое внимание уделено процессам переработки углей в среде органических растворителей, как индивидуальных так и технических. В целом, литературный обзор полный, по его результатам квалифицированно обоснована постановка задачи.

За основу альтернативной технологии принят процесс термического растворения углей. Выбор данного процесса обусловлен, прежде всего несложным технологическим оформлением, отсутствием необходимости использовать дорогостоящие катализаторы, а также водород,

который значительно усложняет технологическую схему и повышает риск пожаро- и взрывоопасности при нарушении условий эксплуатации. При выборе растворителей исходили из их технической доступности и с учетом того, что в их составе содержатся соединения, обладающие как водородо-донорными свойствами, так и свойствами переносчиков водорода, необходимых для эффективного осуществления процесса превращения угля в растворимое состояние.

Во второй главе перечислены и охарактеризованы использованные в работе химические и физико-химические методы: элементный анализ, газовая и жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия, ИК-Фурье спектроскопия, ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопия, термogravиметрия, рентгеновский дифракционный анализ, микроскопия оптической текстуры.

Третья глава посвящена исследованию процесса терморастворения углей, где составлена общая постадийная схема проведения экспериментов по получению пековых продуктов, охарактеризованы состав и свойства исходного сырья - углей, растворителей, реагентов. В качестве сырья использованы угли ряда метаморфизма от бурого до каменного жирного, а в качестве растворителей технические смеси - антраценовая фракция смолы коксования каменных углей (АФ) и тяжелая смола полукоксования (СПК) длиннопламенного угля. Описаны способы проведения технологических испытаний процесса терморастворения. Считаю, что методическая часть работы с научной и практической точек зрения построена логично.

Приведены экспериментальные данные по терморастворению углей в среде антраценовой фракции для различных углей (от бурого до каменного жирного), соотношении уголь:растворитель, температуры, продолжительности реакции. Охарактеризованы свойства получаемых жидких, твердых и газообразных продуктов. Установлено, что конверсия углей при терморастворении в антраценовой фракции зависит от степени метаморфизма, наиболее высокие показатели по выходу пекосодержащего продукта (более 60-70%) получены для каменных углей марок ГЖ и Ж при температурах 350-380 °С. Для сравнения отмечу, что выход каменноугольного пека при коксовании составляет не более 2%.

Проведены поисковые исследования возможности использования тяжелой смолы полукоксования в качестве растворителя для переработки углей в пековые продукты. Установлено, что в исходном виде она непригодна для данного процесса из-за интенсивного протекания процессов поликонденсации с участием активных кислородсодержащих групп растворителя с фрагментами угля с образованием нерастворимого коксообразного продукта. Гидрооблагораживание смолы на катализаторах или обработкой с активным донором водорода приводило к значительному уменьшению содержания кислородсодержащих групп, что позволило достаточно эффективно осуществить процесс превращения каменного угля в пекоподобный продукт.

По результатам проведенных испытаний были определены оптимальные условия осуществления процесса терморастворения. Нароботаны представительные пробы экстрактов в

количестве до 1-3 кг с вариацией по марке угля, температуре реакции и времени изотермической выдержки. Отработаны способы их обеззоливания и охарактеризован состав обеззоленных пекосодержащих экстрактов.

В четвертом разделе отработана методика выделения пека из обеззоленных экстрактов путем вакуумной отгонки дистиллятных фракций. Охарактеризованы состав и свойства полученных экстрактивных пеков и дистиллятных фракций, в т.ч. по содержанию канцерогенных веществ. Проведены сравнительные исследования состава, структурных характеристик и технических показателей представительных образцов экстрактивных пеков и промышленных образцов пеков сравнения – каменноугольного, нефтяного и нефте-каменноугольного. Показано, что по основным техническим показателям экстрактивные пеки приближаются к каменноугольному и нефте-каменноугольному при значительно более низком, чем в каменноугольном, содержании канцерогенных веществ (в два-три раза). По совокупности данных элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии, рентгеновской дифракции, установлено, что экстрактивные пеки, как и пеки сравнения, представляют преимущественно аморфную (мало упорядоченную) массу полиароматического характера с небольшим содержанием включений зародышей «графитоподобной» фазы в виде наноразмерных пачек из упакованных полиароматических молекул.

В пятом разделе приведены результаты экспериментальной проверки возможности использования полученных экстрактивных пеков в качестве связующего для изготовления анодной массы. С использованием экстрактивного связующего (вместо каменноугольного) приготовлен экспериментальный образец обожженного анода, который при испытании показал соответствие существующим техническим требованиям.

Заключительный шестой раздел посвящен разработке технологической схемы производства альтернативного пека путем терморастворения угля, приведен материальный баланс отдельных этапов и всего процесса, рассмотрены направления утилизации побочных продуктов, включая газы, дистиллятные фракции и твердый зольный остаток.

В Приложении к диссертации приводится протокол испытаний, проведенных в подразделении компании РУСАЛ, экспериментального анодного образца, приготовленного с использованием экстрактивного пека вместо каменноугольного.

Достоверность результатов и выводов, сделанных на их основе, сомнений не вызывают, так как экспериментально подтверждены сходимостью данных, полученных в безградиентных реакторах разного объема (0.08 и 2 л), обоснованы согласованностью данных, полученных комплексом различных физико-химических методов исследования структуры и свойств пеков. Основные результаты апробированы на российских и международных конференциях, опубликованы в рецензируемых журналах, в т.ч. в зарубежном.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.
Предложен альтернативный способ получения пеков из каменных углей марок ГЖ, Ж и Г,

минуя стадию коксования. Обоснованы технологические параметры процесса, получены экстрактивные пеки с низким содержанием канцерогенных ПАУ. Показано, что экстрактивный пек может быть использован в качестве альтернативного связующего для приготовления анодной массы при производстве алюминия электролитическим способом. Предложена промышленная производственная схема для выпуска экстрактивного пека.

Замечания по диссертации:

1. Автором получены пеки в зависимости от многих переменных (структура и свойства сырья, растворитель, температура, давление и т.д.), изучены их физико-химические свойства современными методами анализа, проведено сравнение их качества с различными образцами промышленных пеков. Результаты превосходные. Однако, вопрос о том, «какой пек лучше и почему?», к сожалению, подробно не обсужден. С научной точки зрения было бы целесообразным, обобщить полученные данные и сформулировать некую целевую функцию «критерия качества» в многомерном пространстве параметров.
2. Считаю, что в диссертации недостаточно внимания уделено исследованию структуры и свойств самих растворителей - антраценовой фракции смолы коксования (АФ) и тяжелой смолы полукоксования, что способствовало бы целенаправленному выбору других эффективных растворителей.
3. В разделе 3.8.2 в опытах по каталитическому гидрооблагораживанию смолы полукоксования не указано, в каком виде и при каких концентрациях использовались катализаторы. Это важно при рассмотрении вопроса практической реализации результатов.
4. В этом же разделе подпись под рис. 3.14 с ИК-спектрами для смолы полукоксования, подвергнутой облагораживанию разными способами, не совпадает с расшифровкой кривых на самом рисунке. В подрисуночной подписи указан только Al-Co-Mo катализатор, а в расшифровке на самом рисунке приведены спектры еще и для молибденового сульфидного катализатора.
5. Имеются некоторые замечания по техническому оформлению диссертационной работы, например, не понятно, почему разделы 1-3 диссертации названы главами, а 4-6 нет, или у них другой статус? Нумерация и наименование разделов в автореферате и в диссертации разнятся, что затрудняет сопоставление представленных в них материалов.

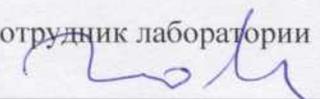
Отмеченные замечания носят рекомендательный характер, не меняют общего положительного впечатления от работы и не ставят под сомнение достоверность и значимость полученных результатов, которые представляют несомненный интерес как для углехимической, так и для алюминиевой промышленности.

В целом диссертационная работа Маракушиной Е.Н. «Получение пеков и связующих веществ методом термического растворения углей» выполнена на хорошем научном и методическом уровне, актуальна по научному направлению, современна по уровню теоретических и экспериментальных исследований, содержит большой объем новых фактических данных,

квалифицированное обсуждение. Полученные результаты достоверны и не вызывают сомнений, выводы обоснованы. Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают основное содержание диссертации.

Заключение.

Диссертация «Получение пеков и связующих веществ методом термического растворения углей» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важной практической задачи получения заменителей каменноугольного пека с меньшей экологической опасностью для приготовления угольных анодов для электролиза алюминия. Она соответствует специальности 05.17.07 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ и отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук, а её автор, Маракушина Е.Н., заслуживает присуждения искомой ученой степени.

Главный научный сотрудник лаборатории «Химии нефти и нефтехимического синтеза»,
д. х.н., профессор  Гюльмалиев Агаджан Мирзоевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Ордена Трудового Красного Знамени

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева

Российской Академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, дом 29

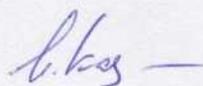
e-mail: Gyulmaliev@ips.ac.ru

тел. 8 (495) 958-42-64

Дата: 26.04.2016

Подпись д.х.н. проф. А.М. Гюльмалиева заверяю

ученый секретарь ИИХС РАН, к.х.н.



И.С.Калашникова