

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Жеребцова Сергея Игоревича на тему: «Алкилирование спиртами твердых горючих ископаемых низкой степени углефикации», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности « 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»

Исследование и разработка нетопливных путей использования углей, в особенности окисленных и бурых, является одной из важных задач углехимии. Одно из таких направлений - получение из углей битумов, в том числе восков, и гуминовых веществ, которые находят очень широкое применение в промышленности и сельском хозяйстве. В этом отношении рецензируемая работа, посвященная установлению общих закономерностей и выявлению особенностей влияния алкилирования ТГИ гумусового ряда низкой степени углефикации алифатическими спиртами в низкотемпературных условиях на групповой, функциональный, компонентный состав и свойства битумоидов, гуминовых веществ и остаточного угля, носит актуальный характер

Автором применено модифицирование угольного вещества алкилированием одноатомными алифатическими спиртами C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> в присутствии сильных протонных кислот, направленное на деструкцию сложноэфирных мостичных связей внутри и между макромолекулами, а также на разрушение системы водородных связей в органической массе ТГИ. В соответствии с поставленными задачами автору удалось разработать способ получения буруугольного и торфяного воска с высоким выходом и улучшенным качеством, заключающийся в предварительной обработке бурого угля или торфа алифатическими спиртами при температуре кипения спиртов в присутствии протонных кислот и последующем экстрагировании органическими растворителями. Предложенный способ низкотемпературной переработки ТГИ позволяет получать из алкилированных ТГИ до 75% битумоидов и гуминовых кислот в единой малостадийной последовательной схеме.

Регрессионные модели, описывающие влияние условий алкилирования на выход компонентов битумоидов и состав кислых групп гуминовых кислот, а также модели, связывающие реакционную способность ТГИ при алкилировании спиртами со структурно-групповыми параметрами органической массы, позволяют целенаправленно управлять модифицированием органической массы бурых углей с целью извлечения горного воска или гуминовых веществ, а также подбирать наиболее реакционноспособные сырьевые объекты. На основе анализа регрессионных зависимостей выходов экстрагируемых компонентов от условий алкилирования для ряда углей определены оптимальные условия модификации.

Значительная часть работы посвящена изучению состава и свойств продуктов, полученных из модифицированных углей. С помощью сочетания таких современных инструментальных методов, как  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (CP/MAS) -спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, ИК-(FTIR) -спектроскопии с препаративной тонкослойной хроматографией изучен состав экстрагируемых из модифицированных углей веществ. На основе совокупности полученных данных автор приходит к выводу о преобладающей роли реакций этерификации и переэтерификации в исследуемом модифицировании угля. В ходе алкилирования угля за счет протекания данных реакций образуются нехарактерные для буроугольных битумов соединения – метиловые эфиры карбоновых кислот и компоненты битумоидов спиртового характера. По результатам радиометрических исследований с применением метанола, меченного изотопом  $^{14}\text{C}$ , количественно установлено распределение присоединенного углерода спирта в растворимых и нерастворимых продуктах низкотемпературного алкилирования бурого угля.

Автором показано, что последовательное алкилирование и дебитуминирование гумусовых бурых углей приводит к увеличению содержания ароматических структур в получаемых из модифицированных источников гуминовых кислотах. Данные гуминовые кислоты близки по составу к высокоактивным природным гуминовым веществам естественно-окисленных углей буроугольной стадии зрелости и проявляют повышенную биологическую активность. Полученные результаты помогут планировать целенаправленное изменение функционального состава гуминовых препаратов с помощью предварительного алкилирования и дебитуминирования первоисточника с целью получения субстанций с определенным структурно-групповым составом, в том числе по содержанию кислых групп, а также степени ароматичности, связанной с биологической активностью.

Отмечается, что алкилирование исследуемых образцов ТГИ спиртами приводит к модифицированию органического вещества и, как следствие, к уменьшению термической стабильности и к увеличению количества выхода летучих компонентов. Алкилирование углей спиртами приводит к разрушению развитой системы водородных связей в структуре угля и деполимеризует вещество углей благодаря переэтерификации. В результате алкилирования спиртами термостойкость остаточного угля снижается, увеличивается выход летучих веществ и улучшаются спекающие свойства. Данное свойство может найти применение для утилизации остаточного угля в качестве добавки при термобрикетировании углей.

Информация, содержащаяся в автореферате, позволяет заключить, что основные результаты и выводы по работе являются обоснованными.

Выполненная диссертационная работа на тему: «Алкилирование спиртами твердых горючих ископаемых низкой степени углефикации» представляет из себя цельное научное исследование, которое по своей актуальности, научной новизне, объему и качеству соответствует

требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор Жеребцов Сергей Игоревич заслуживает присуждения степени доктора химических наук по специальности « 05.17.07- Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ».

Отзыв составил рецензент:  
доктор химических наук,  
профессор, зав. кафедрой химической  
технологии и нефтехимии,  
химического факультета  
Карагандинского государственного  
университета им. Е.А. Букетова

Подпись д.х.н., профессора  
Байкенова М.И. заверяю  
Ученый секретарь  
КарГУ им.Е.А. Букетова



Байкенов Мурзабек Исполович  
дата: 23.01.2017г

Мустоярова Айнаш Токушевна.  
дата: 23.01.2017г

**Адрес:** Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова,  
Республика Казахстан, 100028, г. Караганда, ул. Университетская, 28  
Телефон: +7 (721 2) 77 03 84  
Факс: +7 (721 2) 77 03 84  
E-mail: [deptedu@kargu.krg.kz](mailto:deptedu@kargu.krg.kz);  
Сайт: <http://www.ksu.kz>