

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Маракушиной Елены Николаевны
на тему: **Получение пеков и связующих веществ методом термического растворения углей**
по специальности - 05.17.07 - Химическая технология топлив и высокоэнергетических веществ
на соискание ученой степени кандидата технических наук.

1. Актуальность избранной темы.

Диссертационная работа Маракушиной Е.Н. имеет целевое предназначение – исследование процесса получения связующих веществ, пригодных для производства анодных масс электролизного производства алюминия. Используемый для этой цели каменноугольный пек, производимый коксохимической промышленностью РФ, давно исчерпал и реальные и потенциальные ресурсы и потому недостаток его восполняется зарубежными поставками. Острый дефицит каменноугольного пека вызвал существенное его удорожание и в, этих условиях, вполне естественны и актуальны исследования, направленные на получение альтернативных видов связующего для анодных масс. В связи с этим, актуальность таких исследований и необходимость их проведения не вызывает сомнений.

Обсуждению подлежит лишь выбор объекта исследований, т.е. исходного сырья для производства связующих материалов. Исключая синтетические методы, как наиболее дорогостоящие, экономически целесообразным сырьем для получения связующих материалов (пеков) являются природные углеродсодержащие ресурсы – бурые и каменные угли, сланцы, нефтяные остатки, из которых в многочисленных исследованиях получены и испытаны различные виды связующих веществ. Мировая практика электролизных производств свидетельствует – наилучшими потребительскими характеристиками, в качестве связующего анодных масс, обладает пек – побочный продукт высокотемпературного коксования каменных углей. Уникальные свойства такого каменноугольного пека, отличающие его от аналогичных пеков, полученных из другого сырья, обусловлены, главным образом, высоким коксовым остатком и минимальной вязкостью в расплаве. Именно эти свойства пека обеспечивают высокую прочность, плотность и наилучшие электрофизические характеристики различных пекококсовых композиций, подвергаемых дальнейшей карбонизации. И дело тут не только в различной природе исходного сырья – «гумусовой» для каменноугольных связующих или «сапропелевой» для нефтепеков. В предельно упрощенном рассмотрении, «идеальное» связующее – это максимальное количество полициклической ароматики, способной за счет специфической сольватации находиться в расплаве с низкомолекулярной, пластифицирующей частью пека. А поскольку такая полициклическая ароматика синтезируется в условиях высокотемпературного пиролиза углеродсодержащего сырья, ключевым понятием в технологии получения связующих пеков является температура процесса. По этой причине связующие свойства «пиролизных» нефтепеков лучше «креминговых», «тяжелая смола» пиролиза прямогонных бензинов – лучшее сырье для получения пеков, чем «тяжелые газойли» каталитического крекинга таких же бензинов, хотя количество полициклических углеводородов в их составе примерно одинаково.

Каменные угли средней и высокой степени метаморфизма априори содержат своем составе достаточное количество полициклической ароматики и поэтому давно привлекают исследователей с целью выделения ее из углей мягкими термическими методами, к каковым можно отнести и растворение. К таким исследованиям относится и добротно выполненная Еленой Николаевной Маракушиной ее диссертационная работа. По причинам, указанным выше, я не

склонен считать, что экстракционные пеки, по связующим свойствам способны полностью заменить каменноугольные пеки, но, учитывая все возрастающий дефицит в углеродных связующих материалах, которые необходимы не только для производства анодных масс, промышленная реализация аналогичных технологий вполне оправдана.

2. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

В литературном обзоре (40 стр.) довольно полно отражены наиболее значимые результаты отечественных и зарубежных исследований в области получения углеродных связующих материалов. Из возможных сырьевых источников объектом исследований автором был избран уголь (бурый и каменный), а из известных технологий его переработки (коксование, газификация, гидрогенизация, растворение) был выбран процесс термического растворения углей, по мнению автора, в связи с «простотой его технологического оформления и отсутствием необходимости использовать дорогостоящие катализаторы и молекулярный водород».

Логично обоснован и выбор исходного сырья – углей по возрастающей линейке степени метаморфизма – от бурых до жирных, подтвердив их отличия с помощью ИК - Фурье спектроскопии и Рентгеновского дифракционного анализа.

В качестве растворителей угля предложено использовать антраценовую фракцию – продукт дистилляции каменноугольной смолы и тяжелую смолу полукоксования каменного угля. Но, если выбор антраценовой фракции автором в полной мере обоснован, к тому же проверен в предыдущих исследованиях, то выбор тяжелой смолы полукоксования в качестве растворителя, кажется случайным.

Совершена и научно-обоснована схема подготовки и проведения исследований, а также методов анализа сырьевых, промежуточных и целевых продуктов. Хотя некоторые важные, по мнению рецензента, анализы в диссертации упущены. Так, сравнивая потребительские характеристики экстрактивных и каменноугольных пеков, следовало бы сравнить их вязкость, смачивающую способность, и прочность их коксов. Эти характеристики необходимы для предсказания качества обожженного анода.

3. Достоверность и новизна исследований, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Достоверность проводимых исследований подтверждается наличием достаточного количества публикаций автора в различных научных журналах и выступлений на конференциях. Достоверность экспериментальных результатов подтверждается использованием нормативно-технической документации, применяемой в промышленных условиях в производстве и эксплуатации анодных масс и обожженных анодов.

Следует отметить обилие используемых в диссертации современных инструментальных методов анализа. Грамотная интерпретация результатов анализа и использование их при разработке оптимальных режимов технологического процесса свидетельствует о высокой квалификации и опыте диссертанта.

4. Значимость для науки и практики полученных автором результатов.

Определенная заданность направления исследований – разработка технологии получения альтернативного связующего для производства анодных масс, несомненно, предопределила и выбор исходного сырья и границы его термической обработки при растворении. Поэтому новые данные в области растворения каменных углей для науки и практики, в рамках выполнения диссертационной работы, получены в довольно узком интервале температур и давлений. Тем не менее, значимость их вполне осязаема и объективна.

Я согласен практически со всеми пунктами научной новизны и практической значимости выполненной диссертационной работы, отмеченными автором в автореферате. Особенно хотел бы отметить достигнутую возможность получения углеродистого связующего с низким содержанием канцерогенных ПАУ, а также разработанные условия получения высокого выхода экстрактивного пека из угля в «мягких» условиях терморастворения, о чем свидетельствует отсутствие метана в газовой фазе.

5. Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Целевое назначение экстрактивного пека, полученного термическим растворением угля – связующее при получении анодных масс. Кроме этого, пек с пониженным содержанием канцерогенных ПАУ может быть востребован уже сейчас, в технологиях, где зольность пека не является лимитирующей. Например, в производстве углеродистых огнеупоров и огнеупорных масс. Но, если технологическую применимость экстрактивного пека, по результатам диссертационной работы, можно считать достигнутой, то промышленная реализация его производства не столь очевидна, поскольку экономическая оценка производства экстрактивных пеков в диссертации представлена очень упрощенно и потому не позволяет оценить реальные затраты на сооружение и эксплуатацию промышленной установки. Поэтому, в перспективе, необходимо провести технико-экономическое обоснование данной технологии, определив место и объем производства.

6. Оценка содержания диссертации, ее завершенность

К положительной оценке данной диссертации следует отнести ее целевую предназначность и потому достижение заданной цели автоматически определяет ее завершенность. Диссертация содержит все необходимые разделы - от литературного обзора до технологических разработок. Однако, не все разделы диссертации равнозначны. Если исследовательские и экспериментальные разделы (главы 1-5) представлены информативно и доказательно полно и воспринимаются как действительно научная работа, то разработка технологической схемы получения экстрактивного пека и, особенно, экономическая оценка его производства (глава 6), как я уже говорил выше, весьма упрощены. Но это, вероятно, предмет для другого исследования.

7. Достоинства и недостатки в содержании и оформлении диссертации, мнение о научной работе соискателя в целом.

Содержание диссертации соответствует названию и поставленной цели, представляет собой завершенную работу научно-технического профиля, поскольку включает в себя полный цикл исследований – от критического анализа работ предшественников и постановки проблемы до разработки технологических условий и экспериментального подтверждения заданного результата.

Заключение диссертации, фиксирующее основные научные и технологические достижения автора, к сожалению, отсутствует и заменено перечнем основных выводов, скрывающих взаимосвязь и целостность проведенного исследования.

Содержание автореферата также соответствует основным положениям диссертации. Основные результаты работы опубликованы в отечественных журналах и озвучены на различных научных конференциях.

Диссертация и ее автореферат оформлены в соответствии с требованиями стандарта, грамотно и аккуратно. Текст диссертации изложен последовательно, стилистически безупречно, понятным языком. Список литературы содержит 125 ссылок на отечественные и зарубежные журналы.

Оценивая диссертационную работу в целом, следует отметить, что несмотря на высказанные замечания, которые не носят принципиальный

характер, в результате Маракушиной Е.Н. выполнена огромная многолетняя исследовательская работа, которая квалифицирует ее как опытного научного специалиста в данной области.

Конкретные замечания и вопросы по работе.

- в литературном обзоре и в других разделах термины «антраценовая фракция» и «антраценовое масло» часто чередуются и создается впечатление, что для автора – это синонимы?
- В чем смысл использования смолы полукоксования углей, содержащей до 30% кислородсодержащих соединений в процессе, предохраняющем от попадания воздуха? Вероятно, по этой причине температура размягчения угольных экстрактов существенно выше, чем при растворении антраценовой фракцией. А чем выше температура размягчения экстракта, тем, вероятно, сложнее очистить его от зольных частиц. Скорее, эта смола сама может служить сырьем для получения пеков, особенно после каталитической гидроочистки, которую предлагается проводить перед ее использованием.
- В главе 4 на 20 стр. размещена информация о влиянии условий вакуумной разгонки обеззоленного экстракта на выход целевого продукта – экстрактивного пека. При этом, в табл.4.1. требуется пояснить, что означает газовая среда (воздух, азот), в условиях вакуумирования, и каким образом осуществляется окислительная обработка экстракта с наличием в газовой среде азота (опыты УП 9 и УП 10).
- В аналогичных исследованиях по термическому растворению углей марки ГЖ антраценовой фракцией (Школлер М.Б., Прошуний Ю.Е. *О производстве специальных каменноугольных связующих. Кокс и химия - 2008. - №1. - С.12-15*), из-за интенсивного нарастания α_1 - фракции в целевом продукте, рекомендуется температура не выше 300°C. Чем можно объяснить, предлагаемый в настоящей диссертации, повышенный температурный интервал растворения 350-380°C для угля такой же марки?
- Почему для обеззоливания экстракта выбран отстой, а не центрифуга?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, диссертация Маркушиной Елены Николаевны на соискание ученой степени кандидата технических наук является научно-квалификационной работой, в которой изложены научно обоснованные технические решения и разработки, имеющие существенное значение для обеспечения алюминиевого производства страны альтернативными материалами для получения анодных масс.

Официальный оппонент,
Заведующий лабораторией ТНП АО «ВУХИН»,
Профессор УрФУ, доктор технических наук,

Сидоров О.Ф.

Дата 06.05.16 Гербовая печать



Маркусова Сидоров Олег Борисович
Ученый секретарь 2016/05/06 А.Я.Решетников
Ирина