

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Шпакодраева Кирилла Михайловича «Выделение и идентификация компонентного состава фракций буроугольных битумов Тюльганского бурого угля»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.12 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Актуальность темы диссертационной работы. Большая часть добываемого в Российской Федерации бурого угля используется в настоящее время для получения тепла и электроэнергии. Данное направление использования нельзя назвать рациональным, т.к. угли низкой стадии углефикации могут с успехом применяться для получения целого ряда ценных химических продуктов. К таковым относится горный воск, который на территории нашей страны сейчас не вырабатывается, несмотря на высокую потребность в нем со стороны промышленности. По имеющимся в литературных источниках сведениям горный воск является многокомпонентной смесью веществ биологического происхождения. Стоимость неочищенных восков доходит до 3000 евро за тонну. При этом объем его импорта достигает 5000 тонн в год. Это доказывает экономическую целесообразность в разработке эффективных технологий по извлечению и рафинированию горного воска.

Одной из основных операций при получении горного воска является экстракция торфа или малометаморфизированных углей с целью извлечения суммы битумных веществ, входящих в состав ТГИ. Наряду с целевым продуктом, растворимым в неполярном растворителе, образуются значительные количества полярных компонентов (смолы), не находящих пока применения в народном хозяйстве, и являющихся, по сути, отходами производства. Компонентный состав смол подробно не изучен. Однако есть сведения о наличии биологически активных веществ в их составе. Данное обстоятельство показывает высокую актуальность исследований, направленных на изучение процессов извлечения битумных веществ из ТГИ, а также на подробное исследование их компонентного состава. Это позволит не только добиться высокого выхода ценных компонентов, но и разработать научные основы получения липидных фракций, обогащенных биологически активными веществами.

Формальные признаки диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка литературы из 182 наименований. Диссертация изложена на 155 страницах, содержит 42 таблицы и 11 рисунков. Непосредственно по теме диссертации опубликована 21 научная работа, в том

Получено ИХХТ СО РАН
04 апреля 2022
Вход. № 2878-23-08/23

числе 8 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК для специальности 2.6.12 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Новизна исследования и полученных результатов диссертации. В работе впервые проведены подробные исследования компонентного состава битумных веществ, извлекаемых экстракцией из бурого угля Тюльганского месторождения. Применение широкого перечня физико-химических методов анализа позволило определить строение веществ, входящих в состав битумной фракции. Также автором показана принципиальная возможность интенсифицировать процесс алкилирования веществ, входящих в органическую массу угля, с помощью ультразвукового воздействия на реакционную массу.

Практическая значимость работы. В результате постановки планированного эксперимента получена адекватная регрессионная модель, позволяющая оптимизировать процесс алкилирования органической массы бурого угля Тюльганского месторождения. Оптимизация позволила значительно увеличить выход битумов и горного воска. Также в работе апробированы способы концентрирования индивидуальных биологически активных веществ с помощью колоночной хроматографии. Данные результаты помогут в разработке экономически обоснованной технологии экстракции битумов из бурого угля Тюльганского месторождения.

Содержание диссертации.

Во введении аргументирована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи работы, основные положения, выносимые на защиту, указаны научная новизна, практическая значимость результатов, апробация работы, личный вклад автора.

В первой главе представлена обзорная информация о строении угольного вещества, возможности его деполимеризации. Приведены сведения о составе битумных веществ, извлекаемых из малометаморфизованных ТГИ с помощью экстракции. Показано, что компонентный состав веществ, входящий в состав битумов, изучен недостаточно.

Вторая глава посвящена подходам и методам, которые использовались при проведении экспериментальной работы. Подробно описаны методики алкилирования ОМУ, выделения битумов, восков, а также разделение полученных фракций на омыляемую и неомыляемую части.

В третьей главе подробно рассмотрен компонентный состав битумов, извлеченных из бурого угля Тюльганского месторождения, определены оптимальные условия процесса О-алкилирования. Доказано, что

предварительное алкилирование угля ведет к значительному повышению выхода биологически активных веществ, таких как феругенол, бетулин и тетракозанол-1.

В четвертой главе показана возможность интенсификации процесса О-алкилирования с помощью ультразвукового воздействия на реакционную массу. Последнее позволило повысить выход битумных веществ из бурого угля Тюльганского месторождения до 17,3 % мас. Также представлен компонентный состав битумов, исследованный с помощью газо-хромато-масс-спектрологии.

Достоверность научных положений и выводов, представленных в работе, обеспечивается применением современных физико-химических методов исследования – ИК-Фурье, ^{13}C ЯМР (CP/MAS) и газо-хромато-масс-спектрологии.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации. Результаты и выводы диссертации могут быть использованы в научно-исследовательских организациях, занимающихся вопросами переработки твердых горючих ископаемых, таких как Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Институт химии и химической технологии СО РАН, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, АО «ВУХИН», в учебных программах ВУЗов соответствующих специальностей.

Замечания:

1. По тексту диссертации встречаются опечатки и орфографические ошибки, допущена небрежность в оформлении материалов исследования и таблиц (например, стр. 126, 106, 100, 83, 68, 56 и др.). Список сокращений и условных обозначений включает не все использованные в тексте сокращения (например, ХМС, E^{daf} , $E_{\text{сум}}^{\text{daf}}$ и др.). При этом значение данных сокращений и обозначений в тексте диссертации не приводится.

2. Интерпретация ИК-спектров угля и твердого остатков после выделения всей суммы битумных веществ проведена без учета особенностей интерпретации полос поглощения для ТГИ. Так полоса поглощения при $790\text{-}770\text{ см}^{-1}$ отнесена автором к деформационным колебаниям $(\text{CH}_2)_n$ в алканах. Тогда как в случае с углем и твердыми продуктами его переработки данную полосу обычно относят к внеплоскостным деформационным колебаниям группировки $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$. Также утверждается, что колебания в интервале частот $1750\text{-}1690\text{ см}^{-1}$ могут относиться к группировке $\text{C}=\text{O}$ в α -галогензамещенных алифатических кислотах. Однако таких структурных фрагментов в органической массе угля не найдено. Пики в области $1075\text{-}1010\text{ см}^{-1}$ отнесены к валентным колебаниям $\text{C}-\text{O}$ насыщенных спиртов. Автор не

учитывает, что в этой же области поглощают оксиды кремния (Si-O) входящие в минеральную часть угля (зольность угля 21,5 % мас.).

3. На основании сравнения структурно-группового состава (табл. 3.4 и 3.8) растворимых в смеси спирта и бензола веществ (смолы), полученных в результате экстракции необработанного угля и угля после алкилирования, автор делает вывод о том, что количество веществ, содержащие ароматическое ядро, в данной фракции после О-алкилирования возрастает в 2 раза. Однако при экстракции исходного угля выделялось 2 вида смол: растворимые в этаноле и растворимые в смеси спирта и бензола. В случае с алкилированным углем этанольный экстракт смол не выделялся. Т.е. смолы, выделенные из угля после алкилирования, могут представлять собой смесь веществ растворимых в этаноле и смеси спирта и бензола, а в таком случае сравнивать эти две фракции и делать какие-либо выводы на основании такого сравнения не является корректным.

4. Вывод о том, что ультразвуковое воздействие на реакционную массу в процессе О-алкилирования органической массы бурого угля позволяет увеличить выход битумов, не является достаточно обоснованным. В диссертации приведены данные о результатах такого воздействия только для 2-х бурых углей. При этом в случае с углем Тюльганского месторождения выход битума возрастал на 17,3 % мас., а в случае с бурым углем Маячного месторождения всего на 4,8 % мас.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям.

Основные положения диссертации получили полное отражение в опубликованных работах. Непосредственно по теме диссертации опубликована 21 научная работа, в том числе 1 патент РФ на полезную модель и 10 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК. Результаты диссертационной работы апробированы в виде 11 докладов на представительных отечественных, международных и зарубежных конференциях.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников «2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ» в частях:

6. Общие научные основы и закономерности физико-химической технологии твердых горючих ископаемых. Исследование молекулярного строения и надмолекулярной структуры органической массы углей и их минеральных компонентов. Разработка научных основ новых методов оценки взаимосвязи генезиса, строения и структуры твердых горючих ископаемых с их химико-технологическими свойствами.

8. Разработка новых процессов переработки органических и минеральных веществ твердых горючих ископаемых с целью получения продуктов топливного и нетопливного назначения.

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертация «**Выделение и идентификация компонентного состава фракций бурого угля**» является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Представленные в работе результаты принадлежат **Шпакодраеву Кириллу Михайловичу**, они оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью.

Вышесказанное позволяет считать, что диссертация соответствует пункту 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней ВАК РФ, так как она является научно-квалификационной работой, в которой решается задача по разработке способов направленной модификации бурых углей и оптимизации условий выделения органических компонентов угля с целью увеличения количественного выхода и улучшения качества востребованных нетопливных продуктов углехимии – битумов. Полученные результаты имеют важное значение для развития научного направления «Разработка новых процессов переработки органических и минеральных веществ твердых горючих ископаемых с целью получения продуктов топливного и нетопливного назначения». Автор диссертационной работы, **Шпакодраев Кирилл Михайлович**, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности «**2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ**».

Кандидат химических наук, доцент базовой кафедры химии и технологии природных энергоносителей и углеродных материалов Института нефти и газа ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»

— Сафин Владимир Александрович

04.04.2022

Почтовый адрес: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, office@sfu-kras.ru, 8 (3919) 206-22-22



ФГАОУ ВО СФУ
В.А. Сафин
заверяю
20.04.22