

## 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.** Диссертационная работа посвящена детальному исследованию компонентного состава битумов бурых углей, что является необходимой стадией для разработки технологий их переработки с получением ценной химической продукции. В первую очередь, обращает на себя внимание наличие в них ряда биологически активных веществ (БАВ) растительного происхождения. Угольные предприятия, при разработке рациональной технологии могут стать масштабным источником сырья для буроугольных восков и БАВ. Поэтому тема диссертационной работы является актуальной.

**Целью диссертационной работы** являлась разработка научных основ получения ценных липидных фракций, обогащенных биологически активными веществами, из бурого угля Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна.

**Формальные признаки диссертации.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы из 182 наименований. Диссертация изложена на 155 страницах, содержит 42 таблицы и 11 рисунков. Основное содержание диссертации изложено в 21 публикациях, в том числе в 8 работах в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК.

**Новизна исследования и полученных результатов** диссертации заключается в установлении с использованием современных физико-химических методов компонентного состава узких фракций битумов, извлеченных из землистого бурого угля Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна, идентификации в них ряда БАВ; установлении положительного эффекта О-алкилирования н-бутанолом бурого угля на экстракцию битумов и интенсификации этого процесса ультразвуком для увеличения выхода битумов и БАВ.

**Практическая значимость.** Полученные результаты по компонентному составу битумов угля Тюльганского месторождения, отработке методик экстракционного выделения узких фракций, установлению химических и физических методов интенсификации процессов получения фракций с высоким содержанием БАВ являются научной основой разработки технологий глубокой переработки бурых и каменных углей низкой углефикации.

### **Содержание диссертации.**

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, основные положения, выносимые на защиту, сформулированы цель и задачи работы.

Получено ИХХТ СО РАН  
23 марта 2022  
Ваша № 2878-23-08/13

**Первая глава** посвящена литературному обзору. Рассмотрены данные о компонентном составе, свойствах, методах исследования и областях применения битумов. Отмечена необходимость применения для экстракции битумов растворителей, температура кипения которых ниже температуры разложения органического вещества угля. Показана недостаточность современных исследований, направленных на установление компонентного состава битумов. Обоснован выбор углей для экстракционной переработки и получения битумов.

**Во второй** главе описаны методические аспекты работы. Приведены характеристики используемого сырья, битуминозного землистого бурого угля Тюльганского и Маячного месторождений Южно-Уральского бассейна, представлены условия и методики исследования, ИК-Фурье спектроскопии в сухом KBr, регистрации спектров ЯМР высокого разрешения в твердом теле, хромато-масс-спектрометрии, методик экстракции битумов и их фракций разными растворителями, алкилирования углей бутанолом и ультразвуковой интенсификации этого процесса, а также получения узких фракций битумов с помощью метода жидкостной хроматографии.

**Третья глава** посвящена исследованию группового и компонентного состава битумов, экстрагированных из бурого угля Тюльганского месторождения. С целью получения узких фракций использованы различные сочетания растворителей, также проведены исследования по экстракции после О-алкилирования угля бутанолом. Показано, что оптимизация условий О-алкилирования позволяет значительно увеличить выход экстрагируемых веществ из угля. С использованием ИК-Фурье и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии (CP/MAS), а также хромато-масс-спектрометрии получены данные о групповом и компонентном составе битумов, полученных из исходного и алкилированного угля, идентифицировано большое количество индивидуальных соединений, в том числе БАВ, показано, что выход БАВ возрастает при О-алкилировании.

**Четвертая глава** посвящена исследованию влияния О-алкилирования, интенсифицированного воздействием ультразвука, на выход, групповой и компонентный состав битумов. Показано, что применение ультразвука увеличивает выход битумов до 52.0%, что на 15.7% больше, чем при алкилировании без ультразвукового воздействия, и способствует увеличению экстрагируемости веществ ароматического характера. Полученные данные подтверждены значительным числом дополнительных экспериментов. С применением жидкостной хроматографии из экстрагируемых битумов получен ряд узких фракций, в которых в повышенных концентрациях идентифицированы жирные карбоновые кислоты, представленные в виде бутиловых эфиров, в том числе кислоты, обладающие биологической активностью.

**Достоверность результатов и выводов**, сделанных на их основе, обеспечивается использованием современных физико-химических методов исследования на сертифицированном научном оборудовании Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО

РАН, применением статистических методов обработки результатов, соответствием основных результатов и положений диссертационной работы данным других исследователей.

Рассмотрение содержания диссертации показывает, что **обоснованность основных положений, выводов и рекомендаций**, представленных в диссертации, не вызывает сомнений.

#### **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, выделения и использования экстрагируемых веществ, таких как Федеральный Исследовательский Центр угля и углехимии СО РАН, Институт химии и химической технологии СО РАН, Томский политехнический университет, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Иркутский институт им. А.Е. Фаворского СО РАН, в учебных программах ВУЗов соответствующих специальностей.

#### **Замечания по диссертации:**

1. Какие конкретные критерии использовались при выборе исходного угля для исследований, есть ли перспективы в развитии Южно-Уральского угольного бассейна?
2. В работе использовался метод  $^{13}\text{C}$  ЯМР высокого разрешения в твердом теле. Поскольку основные объекты исследования (битумы) растворимы в обычных растворителях, почему не применяли метод ЯМР в растворителях?
3. По мнению оппонента, неудачно приведена ссылка на работу [178] для объяснения влияния ультразвука на О-алкилирование углей (стр.113-114). В цитируемой статье изучалось влияние ультразвука на реологические характеристики высоковязких парафинистых нефтей и обсуждается энергия активации вязкого течения, что далеко от условий процесса О-алкилирования в среде гептана.
4. Работа нацелена на получение из бурых углей фракций, обогащенных биологически активными веществами, имея в виду их последующее практическое использование. Есть ли в настоящее время примеры практического использования БАВ из углей?
5. В работе для получения обогащенных БАВ фракций применялась жидкостная хроматография, не очень удобный для технологического использования процесс. Возможны ли альтернативные варианты для этих целей?

Данные замечания не относятся к основным положениям диссертации и не снижают ее высокой оценки.

#### **Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям.**

Основные положения диссертации отражены в опубликованных работах. Непосредственно по теме диссертации опубликована 21 работа, в том числе 8 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК. Результаты диссертации апробированы в виде докладов на научных конференциях. По тематике исследования, методам, новым предложенным научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности

научных работников «2.6.12- Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ». Автореферат отражает основное содержание диссертации.

### **Заключение.**

Диссертация Шпакодраева Кирилла Михайловича «Выделение и идентификация компонентного состава фракций буроугольных битумов Тюльганского бурого угля» представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу на актуальную тему, в которой разработаны научные основы получения ценных липидных фракций, обогащённых биологически активными веществами, из бурого угля Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна. Совокупность новых научных результатов, полученных диссертантом, может быть квалифицирована как решение научной задачи, имеющее существенное значение для науки и практики использования химического потенциала бурых углей. Основные выводы и рекомендации достаточно обоснованы.

Таким образом, диссертация на тему: «Выделение и идентификация компонентного состава фракций буроугольных битумов Тюльганского бурого угля» соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, и Шпакодраев Кирилл Михайлович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности «2.6.12 - Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ».

Ведущий научный сотрудник лаборатории органических материалов

Института органического синтеза им. И.Я. Постовского

Уральского отделения Российской академии наук,

доктор химических наук, профессор \_\_\_\_\_

 Андрейков Евгений Иосифович

дата: 21.03.2022

Подпись д.х.н., профессора Е.И. Андрейкова заверяю

Ученый секретарь ИОС УрО РАН, к.т.н. \_\_\_\_\_

 О.В. Красникова

гербовая печать

дата: 21.03.2022

**Почтовый адрес:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН), 620990, г. Екатеринбург,

ул. С. Ковалевской/Академическая. 22/20,

E-mail: [cc@ios.uran.ru](mailto:cc@ios.uran.ru); тел.: 8(343)362-35-35.