

ОТЗЫВ

официального оппонента **Созина Сергея Анатольевича, к.ф.-м.н.**, на диссертацию **Царевой Анны Андреевны «Физико-химические особенности пористых углеродных материалов, получаемых из остатков нефтепереработки»**, представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности **1.4.4. Физическая химия**.

1. Актуальность темы диссертации

Разработка методов переработки высокосернистого нефтяного кокса низкого качества является актуальной задачей, поскольку такой кокс не находит широкого применения в промышленности и используется в качестве твердого топлива. Однако такое применение приводит к выделению в атмосферу большого количества сернистых соединений, что отрицательно сказывается на экологии региона. Таким образом, необходимо найти способ утилизации высокосернистого нефтяного кокса, одним из которых может являться способ получения из него пористого углеродного материала, с целью применения его в качестве сорбента.

2. Научная новизна диссертации

Научная новизна диссертации состоит в установлении влияния состава сырья и давления газов при замедленном коксовании на качество получаемого пористого углеродного материала. Было показано, что уменьшение давления при коксовании с 4.5 до 2.5 атм. приводит к увеличению пористости и удельной поверхности коксов после активации. Также было показано, что для получения высокопористого углеродного материала предпочтительней использование гудрона и асфальтов.

В работе было показано, что в качестве активирующего агента для получения из кокса углеродного сорбента с наибольшей поверхностью необходимо использовать активирующий агент, состоящий из «жесткого» основания и «мягкой» кислоты по Пирсону.

3. Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, приведенных в диссертационной работе, обуславливаются применением большого количества методов изучения физико-химических свойств нефтяных коксов, таких как газовая хроматография, ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгено-флуоресцентный анализ и т.д. Более того, достоверность полученных данных также подтверждается воспроизводимостью полученных результатов и их согласием с литературными данными.

4. Научные результаты, их ценность

В диссертационной работе представлены результаты по изучению физико-химических свойств нефтяного кокса, а также рассчитаны кинетические и термодинамические параметры сорбции этанола и углекислого газа на активированном нефтяном коксе. Было установлено, что

сорбция на активированном нефтяном коксе имеет физический характер, а лимитирующей стадией является внутренняя диффузия.

Установлено, что состав сырья и давление при замедленном коксовании оказывают существенное влияние на свойства, получаемого активированного кокса. Использование нефсырья, содержащего меньшее количество ароматических соединений, позволяет получать высокопористый углеродный материал, а снижение давления газов при коксовании позволяет еще больше увеличить удельную поверхность и пористость получаемого углеродного сорбента после активации нефтяного кокса

Наилучшим активирующим агентом для нефтяного кокса является гидроксид калия, поскольку он состоит из «жесткого» основания и относительно «мягкой» (в сравнении с Na) кислоты по Пирсону.

5. Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации

Полученные в диссертационной работе данные позволят получать углеродные сорбенты из высокосернистых нефтяных коксов низкого качества. Углеродные сорбенты, полученные из таких коксов, имеют достаточно высокую сорбционную емкость, а также легко регенерируются.

6. Рекомендации по использованию результатов работы

Основным результатом диссертационной работы является установление взаимосвязи между составом сырья, давлением газов в установке при замедленном коксовании и свойствами получаемого при активации нефтяного кокса углеродного сорбента. Таким образом, результаты работы можно использовать при обосновании выбора сырья с целью создания конкурентоспособных углеродных сорбентов на основе нефтяных коксов. В России действующие установки замедленного коксования имеются на следующих предприятиях: ООО «Газпромнефть-Омский НПЗ», ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез», ОАО «Уфанефтехим», ПАО «ТАНЕКО», ОАО «Роснефть-Новокуйбышевский НПЗ» и др.

7. Замечания и вопросы по работе

1. Автор пишет, что целью работы является установление связи состава сырья и давления замедленного коксования с физико-химическими свойствами получаемого углеродного сорбента; выявление физико-химических закономерностей и механизма сорбции на активированном нефтяном коксе. Вообще, физическо-химические свойства веществ зависят от их состава, а состав получаемого вещества зависит от состава исходного сырья и условий его получения – это очевидно. Другое дело, установить степень этой связи, но для этого необходимо провести корреляционный анализ. На мой взгляд было бы корректнее сформулировать цель работы как исследование влияния состава сырья и давления газов при замедленном коксовании на физико-химические свойства получаемого углеродного сорбента...

2. В положение выносимом на защиту автор говорит, что при использовании тяжелых нефтяных остатков с невысоким содержанием ароматических веществ, после коксования с последующей активацией формируется развитая удельная поверхность. Что является критерием для того чтобы говорить о невысоком содержании и о развитой удельной поверхности?
3. В разделе «научная новизна» автор пишет: «установлено, что для получения высокопористого материала необходимо использовать сырье с меньшим количеством ароматических соединений, но содержащее сопоставимые количества смол и предельных углеводородов». Сопоставимые с чем?
4. В задачах, поставленных автором работы, не конкретизированы свойства коксов, которые необходимо было определить в работе.
5. В литературном обзоре много внимания уделено актуальной проблеме сорбции катионов тяжелых металлов углеродными сорбентами, но при этом в работе не были проведены эксперименты по сорбции этих поллютантов полученными сорбентами.
6. В п. 2 выводов к главе 1 K_2CO_3 и Na_2CO_3 причислены к ряду оснований.
7. На стр. 56 автор пишет: «Зольность кокса определяют по массе остатка после прокаливания». Это не так.
8. Из работы не ясно, исходя из каких критериев была выбрана температура $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ для замедленного коксования. Известно, что состав сырья существенно влияет на процесс термического разложения, диапазон температур, в котором происходит деструкция органической массы, как следствие, химический состав и структура конечного продукта будут зависеть от температуры нагрева исходного сырья при прочих равных условиях, которые в свою очередь определяют реакционную способность получаемого продукта. Об этом же пишет автор в выводах к первой главе.
9. В таблице 3.10 величина пористости указывается в %. Пористость сорбентов принято измерять как объем порового пространства, отнесенный к массе продукта. По изотермам адсорбции десорбции азота видно, что объем азота, сорбируемого в образце после активации с помощью $NaOH$, увеличивается на порядок величины, что связано с увеличением на два порядка величины удельной поверхности образца. Такое возрастание удельной поверхности может происходить только за счет формирования микропор. По данным таблицы пористость кокса после активации возрастает приблизительно на 20%. В данном случае требуется пояснение о какой пористости идет речь.
10. Не приведена изотерма адсорбции десорбции азота для образца, активированного гидроксидом калия, а также отсутствуют данные о распределении пор по размерам для исходного и прокаленного коксов.
11. Что подразумевается под тонкой структурой кокса в параграфе 2.3.4?

12. Вызывает сомнение правильность отнесения дифракционных пиков к углеродному материалу (рис. 3.11), например, на дифрактограмме обозначен пик, связанный с отражением от плоскости (006), при этом отсутствует пик (004) более ближнего порядка, который будет иметь более высокую интенсивность в сравнении с (006). Интенсивность и профиль пика (100) имеет вид характерный для углеродных материалов с малой степенью упорядоченности, при этом пики (110) и (006) интенсивные и узкие в сравнении с (100), что характерно для высокоструктурированного вещества. Это же относится к рентгеновским дифрактограммам, приведенным на рисунке 3.19.
13. Вызывает сомнения корректность проведенной математической обработки дифракционных пиков (рис. 3.11, 3.19). Так, например, в таблице 3.4. для всех полученных коксов, величины отношений L_c/L_a меньше, чем, например, получаются по данным работы (Исмагилов З.Р. и др. Комплексное исследование игольчатых коксов методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии // Кокс и химия. 2019. № 4. С. 10-18), в которой исследовали игольчатые коксы премиум класса, обладающие высокой степенью анизотропии кристаллитов, определенной по соотношению L_c/L_a . При этом по данным электронной микроскопии (рис. 3.15) микроструктура коксов, полученных в диссертационной работе, сильно отличается от той, что показана в той же работе для игольчатых коксов премиум класса, и по наблюдаемой структуре их можно отнести к изотропным или рядовым коксам.
14. На стр. 94 автор пишет: «Относительная интенсивность пиков при 2θ равных 44, 53, 77 и 81° , отвечающих за рефлексы (100), (004), (110) и (006) соответственно, увеличивается после активации для всех образцов кроме тех, которые были получены из ТГК, что связано с интеркаляцией калия в структуру нефтяного кокса и увеличения доли различных кристаллитов в структуре нефтяного кокса». Встраивание К в углеродный каркас приведет к ухудшению углеродной структуры, увеличению межплоскостных расстояний и соответственно к изменению угла дифракции, а также уширению дифракционных пиков.
15. В работе отмечается, что при нагреве кокса до температуры 900°C происходит снижение содержания железа. В результате каких реакций и каких процессов может происходить снижение содержания железа?
16. В параграфе 3.2.2.4 автор пишет «Это связано с улетучиванием ароматических соединений из пор нефтяного кокса при температуре прокалки». На чем основано утверждение, что в порах непрокалённого кокса находятся летучие ароматические соединения?
17. Автор пишет: «Пики при 2350 и 1650 см^{-1} отвечают за валентные колебания $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ и карбоксилат-аниона соответственно, причем их интенсивность выше при использовании в качестве активирующих агентов карбонатов и гидрокарбонатов». Это по мнению автора подтверждает тот факт, что активирующий агент полностью не вымывается из

пор нефтяного кокса после активации. Не согласен с автором. Появление в ИК-спектрах полосы, связанной с RCOO^- показывает, что активирующий агент прореагировал с коксом, а по данным рентгенофлуоресцентного анализа наличие К показывает, что в образцах после отмывки остались продукты реакции.

18. Автор пишет, что образование агломератов закупоривает часть пор и уменьшает пористость и удельную площадь поверхности образцов, что согласуется с данными по пористости активированных нефтяных коксов», но что бы это утверждать необходимо знать какова пористость агломератов из пылевидных частиц, и каков рельеф соприкасающихся поверхностей этих частиц.

19. В параграфе 5.4 технико-экономического обоснования себестоимость получаемого материала сравнивается со средней ценой на активированные углей, что некорректно. Цена и себестоимость – это разные показатели.

В работе имеются орфографические и стилистические ошибки. Ниже приведены некоторые из них.

Орфографические ошибки:

Стр. 40. «При обработки активированного угля...»

Стр. 41. «...о большем влияние на сорбцию»

Стр. 56. «Сущность метода заключается в сжигание кокса...»

Стилистические ошибки:

Стр. 6. «Установление связи природы активирующего агента и свойств активированного нефтяного кокса» с чем?

Стр. 40. Предложение начинается с символа, обозначаемого маленькой буквой: «pH системы влияет...». Например, можно было начать предложение так: «Величина pH...».

Стр. 80. «Влияние сырья и давления замедленного коксования на кристалличность нефтяных коксов было изучено по расчетам рефлекса (002)...»

Стр. 92. «...пики при 3050 и 2910 cm^{-1} , отвечающие за колебания C-H групп...». Правильно будет, например, пики соотносятся...

Стр. 95. «Низкая кристалличность улучшает поверхностные свойства нефтяных коксов».

Стр. 96. «Помимо давления и сырья замедленного коксования ...»

Стр. 100. «...таким образом их удельная площадь поверхности низкая».

Стр. 104. «...связано с улетучиванием легколетучих соединений серы...».

Стр. 109. «...кислота Пирсона приводит к развитию микропор...».

8. Заключение по диссертации

Диссертация «Физико-химические особенности пористых углеродных материалов, получаемых из остатков нефтепереработки», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, несмотря на

отмеченные недостатки отвечает требованиям раздела 2 «Положения о присуждении ученых степеней» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II», утвержденного приказом ректора Санкт-Петербургского горного университета Екатерины II от 20.05.2021 № 953 адм, а ее автор Царева Анна Андреевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Я, Созинов Сергей Анатольевич, даю согласие на обработку своих персональных данных.

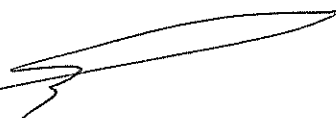
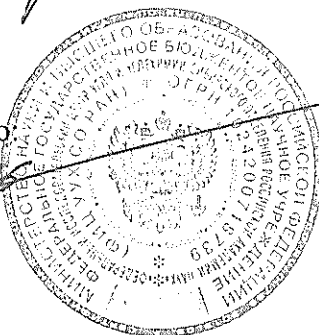
Официальный оппонент
Руководитель центра коллективного пользования
Федерального исследовательского центра угля и углекислоты
Сибирского отделения Российской академии наук,
к.ф.-м.н.

Созинов Сергей Анатольевич

09.09.2024



Подпись С. А. Созинова удостоверяю:
директор ФИЦ УУХ СО РАН



В.Н. Кочетков

Сведения об официальном оппоненте:

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр угля и углекислоты Сибирского отделения Российской академии наук»
Почтовый адрес: 650025, г. Кемерово, ул. Рукавишниковая, д. 21
Официальный сайт в сети Интернет: <http://www.iccms.sbras.ru/cas/>
эл. почта: sozinov@kemsc.sbras.ru телефон: +7 (384) 228-14-76