ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Баннікова Леоніда Петровича «Науково-практичні основи поліпшення ефективності зневоднення кам'яновугільної смоли коксохімічного виробництва», подану до захисту на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів

Актуальність теми дисертаційної роботи. Одним з продуктів високотемпературного коксування вугілля є кам'яновугільна смола. Цей продукт має надзвичайно широкий компонентний склад та характеризується широким спектром властивостей, які залежать від багатьох чинників. Наявність у кам'яновугільній смолі води є великою проблемою, що вимагає вирішення. Для зневоднення кам'яновугільної смоли класичні методи, які використовуються під час переробки нафти не підходять. Ще однією з вагомих проблем, що виникає на коксохімічних підприємствах сьогодні є збільшення ступеня піролізованості кам'яновугільної смоли. Це ускладнює і так непростий процес зневоднення цього продукту. На промислових підприємствах України здебільшого використовували примітивні та енергозатратні процеси відстоювання або випаровування води. Це негативно впливає на якість кам'яновугільної смоли та економіку процесу в цілому. В дисертаційній роботі Баннікова Л.П. розроблено новий підхід до процесу зневоднення кам'яновугільної смоли з використанням реагентів, що збільшує його ефективність та є енергоощаднішим за існуючі. Тому вважаю, що актуальність цієї дисертаційної роботи не викликає жодного сумніву.

Наукова новизна роботи полягає в тому, що її автор – Банніков Л.П. – розробив якісно новий науково-обгрунтований комплексний підхід до процесу реагентного зневоднення кам'яновугільної смоли.

Автором отримані такі основні наукові результати:

- розвинуто уявлення стосовно механізму впливу α1–фракції кам'яновугільної смоли на стабілізацію емульсій типу «вода у кам'яновугільній смолі». Встановлено, що α1-фракція має вищий у порівнянні з α-фракцією інтегральний розрахунковий дипольний момент. На основі цього висунута та підтверджена гіпотеза про посилення ван-дер-ваальсових взаємодій фракції «α1» з компонентами водної фази емульсії, що повинно обумовлювати більш стабільну

емульсію у порівняні з α–фракцією;

- встановлено, що при руйнуванні емульсії «вода в смолі» руйнується шар стабілізуючих емульсію молекул фракції «α1», які локалізовані на границі розподілу фаз. При цьому у водну фазу з фракції «α1» переходять сполуки збагачені цинком. Вміст цинку у водній фазі є маркером руйнування емульсії. Для смол високого ступеня піролізованості зафіксований більший вміст цинку у водній фазі ніж для низькопіролізованих смол;
- для кам'яновугільних смол залежно від ступеня піролізованості уточнено значення коефіцієнтів залежності в'язкості від температури у загальній формулі «DIPPR 101». Це дозволяє підвищити точність розрахунків в'язкості кам'яновугільних смол при їх густині 1170-1220 кг/м^3, в діапазоні температур 35-80°С на 6,8-16,6 %. Крім того, це дозволяє забезпечити коригування в'язкості смоли та прогнозування граничних значень плинності смоли за різних температур;
- розвинуто уявлення про механізм стабілізації емульсії «вода в кам'яновугільній смолі» пилоподібними частинками вугілля різного ступеня метаморфізму. Встановлено, що найбільш обводнена і стійка емульсія утворюється при використанні як стабілізатора вугілля марки "Ж". Для малометаморфізованого вугілля адгезійний контакт зі смолою зумовлений міжмолекулярними зв'язками переважно функціональних груп, а для високометаморфізованого вугілля – переважно гідрофобними взаємодіями. Для вугілля середнього ступеня метаморфізму мають місце як взаємодії функціональних груп, так і гідрофобні взаємодії зі смолою;
- встановлено, що агрегація α1-фракції у надмолекулярні структури, яка відбувається під час збільшення її вмісту в смолі, супроводжується зниженням полярності цієї фракції за рахунок зменшення кількості поверхневих функціональних груп. Як наслідок, погіршується ефективність використання деемульгаторів групи проксанолів з середньою молекулярною масою 3000-3600 а.о.м. і середньою молекулярною масою поліоксіпропіленового блоку 1750-2200 а.о.м. У цьому випадку рекомендується використовувати гідрофільні реагенти-деемульгатори або введення у деемульгуючу композицію додаткового реагента-змочувача.

емульсію у порівняні з α–фракцією;

- встановлено, що при руйнуванні емульсії «вода в смолі» руйнується шар стабілізуючих емульсію молекул фракції «α1», які локалізовані на границі розподілу фаз. При цьому у водну фазу з фракції «α1» переходять сполуки збагачені цинком. Вміст цинку у водній фазі є маркером руйнування емульсії. Для смол високого ступеня піролізованості зафіксований більший вміст цинку у водній фазі ніж для низькопіролізованих смол;
- для кам'яновугільних смол залежно від ступеня піролізованості уточнено значення коефіцієнтів залежності в'язкості від температури у загальній формулі «DIPPR 101». Це дозволяє підвищити точність розрахунків в'язкості кам'яновугільних смол при їх густині 1170-1220 кг/м^3, в діапазоні температур 35-80°С на 6,8-16,6 %. Крім того, це дозволяє забезпечити коригування в'язкості смоли та прогнозування граничних значень плинності смоли за різних температур;
- розвинуто уявлення про механізм стабілізації емульсії «вода в кам'яновугільній смолі» пилоподібними частинками вугілля різного ступеня метаморфізму. Встановлено, що найбільш обводнена і стійка емульсія утворюється при використанні як стабілізатора вугілля марки "Ж". Для малометаморфізованого вугілля адгезійний контакт зі смолою зумовлений міжмолекулярними зв'язками переважно функціональних груп, а для високометаморфізованого вугілля – переважно гідрофобними взаємодіями. Для вугілля середнього ступеня метаморфізму мають місце як взаємодії функціональних груп, так і гідрофобні взаємодії зі смолою;
- встановлено, що агрегація α1-фракції у надмолекулярні структури, яка відбувається під час збільшення її вмісту в смолі, супроводжується зниженням полярності цієї фракції за рахунок зменшення кількості поверхневих функціональних груп. Як наслідок, погіршується ефективність використання деемульгаторів групи проксанолів з середньою молекулярною масою 3000-3600 а.о.м. і середньою молекулярною масою поліоксіпропіленового блоку 1750-2200 а.о.м. У цьому випадку рекомендується використовувати гідрофільні реагенти-деемульгатори або введення у деемульгуючу композицію додаткового реагента-змочувача.

Практична значимість дисертаційної роботи Баннікова Л.П. не викликає сумніву, оскільки в результаті її виконання автором запропоновані основні технологічні принципи процесу зневоднення кам'яновугільної смоли з використанням реагентів-деемульгаторів. На основі проведених досліджень уперше для зневоднення кам'яновугільної смоли на практично всіх підприємствах України випробувано або впроваджено застосування деемульгатора «ПМ». Виконано успішні дослідно-промислові випробування реагенту «ПМ» з добавками деемульгуючої композиції на основі реагентів «Діссольван». У промислових умовах впроваджено використання добавки до реагента «ОС–25» для зневоднення емульсій у цеху смолопереробки.

Розроблено технологічну схему дозування деемульгатору в умовах відділення конденсації коксохімічного підприємства з приготуванням розчину деемульгатора з двохступеневим дозуванням реагенту. Розроблена і впроваджена схема безпечного і ефективного дозування розчинника смоли – антраценової фракції – що дозолило забезпечити плинність смоли у критичному стані підвищеного піролізу смоли, отриманої від недозавантаженої коксової батареї, та полегшити зневоднення смоли. Встановлено, що ефективність деемульгатора «ПМ» для смоли з густиною 1200 кг/м^3 становить 73-75 %.

Практична значимість роботи підтверджена 1 патентом України на корисну модель. Результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі на кафедрі технології переробки нафти, газу і твердого палива НТУ «ХПІ», кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу НУ «Львівська Політехніка», кафедрі металургійного палива та вогнетривів Українського державного університету науки і технологій.

Оцінка обґрунтованості наукових положень в дисертації, їх достовірності і новизни. Наукові положення, висновки та рекомендації, сформульовані в дисертаційній роботі, теоретично обґрунтовані, а їх достовірність підтверджується результатами теоретичних і експериментальних досліджень. Всі висновки базуються на масиві матеріалів, одержаних з використанням сучасних стандартизованих і науково обґрунтованих методів досліджень.

Аналіз змісту і структура дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота Баннікова Л.П. складається з вступу, основної частини (6-ти розділів), висновків та списку джерел літератури (297 найменувань) і додатків. Робота викладена на 342 стор., містить 58 рисунків

та 96 таблиць.

У «Вступі» описано стан проблеми та її актуальність, сформульовано мету та задачі досліджень, а також наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

У розділі 1 «Критичний аналіз сучасних уявлень щодо особливостей утворення та реагентного руйнування емульсій на основі кам'яновугільної смоли», обсягом 36 стор., наведений аналіз джерел літератури стосовно основних закономірностей утворення, складу та властивостей кам'яновугільної смоли у аспекті впливу на її подальше обводнення. Зроблено критичний аналіз існуючих методів зневоднення кам'яновугільної смоли. Зроблено порівняння особливостей реагентного зневоднення важких нафт і високопіролізованих смол з використанням різних типів деемульгаторів. Описано вплив полярності та стабілізаторів, а також мінерального складу води на стійкість і руйнування емульсій. На основі аналізу викладених матеріалів зроблено висновок про необхідність детального вивчення процесу реагентного зневоднення кам'яновугільних смол та окреслено основні завдання для подальших досліджень.

У розділі 2 «Характеристика методів дослідження та первинних матеріалів», обсягом 9 стор., описано методики експериментів та аналізів, а також перелічено вихідні речовини, які використовувалися для проведення досліджень.

У розділі 3 «Особливості формування емульсій на основі кам'яновугільних смол», обсягом 75 стор., описано причини формування смол різного ступеню піролізованості з огляду на стійкість утворених емульсій, зроблено оцінку гідрофільності смол різного ступеня піролізованості та оцінку полярності складових емульсій на основі кам'яновугільної смоли. Це зроблено на основі детального аналізу показників роботи діючих промислових установок коксування та результатів експериментальних досліджень. Описано чинники, які впливають на стійкість емульсій на основі кам'яновугільної смоли, зокрема вплив дисперсних частинок, вплив мінерального складу частинок вугілля, вплив солевмісту барильєтної води. Також описано основні закономірності формування прямих емульсій «смола у воді».

У розділі 4 «Особливості реологічних характеристик смоли кам'яновугільної у аспекті її зневоднення», обсягом 66 стор., охарактеризовано залежність в'язкості кам'яновугільної смоли від

температури у різних умовах, зокрема при змішуванні з холодильною смолою, розбавленні антраценовою фракцією тощо. Наведено також результати вивчення в'язкості малопіролізованих кам'яновугільних смол та відхилення від прогнозних величин, в'язкості смоли середнього ступеня піролізованості залежно від компонентного складу та в'язкість важких кам'яновугільних смол з точки зору гранулометричного складу нерозчинних у хіноліні частинок.

У розділі 5 «Наукові основи реагентного руйнування емульсій типу «вода у кам'яновугільній смолі»», обсягом 59 стор., описано результати дослідження процесу зневоднення кам'яновугільних смол в присутності деемульгаторів (зокрема марки ПМ), деемульгаторів з добавками та композиційних реагентів-зневоднювачів. Встановлено, що ефективність зневоднення при додаванні деемульгатора залежить від в'язкості смоли.

Розділ 6 «Практичне впровадження методу реагентного зневоднення смоли для підвищення її якості на коксохімічних підприємствах України», обсягом 27 стор., присвячений практичному аспекту – а саме використанню вивчених деемульгаторів на промислових підприємствах. Тут наведено технологічні схеми зневоднення та результати промислового використання деемульгаторів.

Публікації та апробація результатів роботи. Усі основні положення дисертаційної роботи висвітлені в наукових публікаціях. За темою дисертації опубліковано 28 наукових праць, з них 1 монографія у співавторстві, 20 статей у наукових фахових виданнях (з них 5 у виданнях, що входять до міжнародної наукометричної бази Scopus), 1 патент на корисну модель, 6 тез доповідей на наукових конференціях різного рівня.

Вклад автора у вирішення питань, які виносяться на захист, є основним.

Зауваження та дискусійні положення.

1. Занадто складно сформульовані об'єкт і предмет досліджень.
2. На стор. 30 дисертаційної роботи перераховані чинники, що спричиняють утворення емульсій у коксохімічному виробництві «умов коксування, класу і типу вугілля і твердої фази коксу, мінералізації води та інших умов емульсоутворення». Не зовсім зрозуміло, що мається на увазі під «іншими», і як вони перешкоджають «постійному використанню якоїсь однієї деемульгуючої композиції».

3. У розділі 2 наведено тільки назви деемульгаторів (зокрема марки ПМ), однак, не наведено жодної характеристики вказаних деемульгаторів.
4. Автор стверджує про наявність «досить тісної кореляції» між вмістом класу «0-0,16» та вмістом вологи у смолі (рис. 3.12). Але ця кореляція, на мою думку, є досить умовною, оскільки за вмісту класу «0-0,16» 15 % вміст води може бути як 2 % так і 12 %, тобто може відрізнятися у 6 разів! Те ж саме стосується і зв'язку вмісту летких речовин у вугільній шихті з ступенем обводнення смоли (рис. 3.13).
5. Автор стверджує, що «зі збільшенням загального об'єму відстояної води в міру послідовного руйнування емульсії відбувається зниження pH води, що виділилася, і підвищення солевмісту» (с. 124), однак це не узгоджується з даними, наведеними в табл. 3.34.
6. Інформацію про деемульгатори (с. 203-204) доцільно було навести в Розділі 2.
7. На стор. 7 реферату стверджується, що «для успішного зневоднення кам'яновугільної смоли достатньо зниження в'язкості до 12-20,5 $мм^2/с$ або до 5×10^{-3} Па×с». Враховуючи важливість впливу в'язкості смоли на зневоднення та достатню кількість експериментів, наведених у четвертому і п'ятому розділах, слід було б довести результати перевірки цього положення до окремого формулювання у висновках відповідних розділів.
8. На рис. 5.23 дисертації наведена характеристика мінеральної частини речовин, що відносяться до стабілізаторів емульсій отриманих при відстоюванні смол і освітленні сепарованої води. У положеннях наукової новизни вказується, що вміст цинку у водній фазі є маркером руйнування емульсії. Виходячи з даних рис. 5.23, видно що меншу, але порівняно високу аналогічну роль, відіграють сполуки заліза, які теж можуть бути маркером процесів описаного руйнування емульсій. У той же час для смоли низького ступеню піролізованості, вміст заліза у сепарованій воді вище, а «для смол високого ступеня піролізованості зафіксований більший вміст цинку у водній фазі ніж для низькопіролізованих смол». Ці суперечності потребують пояснення.

Однак, вказані зауваження не є принциповими і не знижують достатньо високого рівня проведених наукових досліджень та технічного оформлення дисертаційної роботи.

Висновок. Дисертаційна робота Баннікова Леоніда Петровича «Науково-практичні основи поліпшення ефективності зневоднення кам'яновугільної смоли коксохімічного виробництва» є цілісною завершеною працею, яка вирішує важливу науково-прикладну проблему – розроблення основ технології зневоднення смоли різного ступеня піролізованості реагентним гравітаційним відстоюванням, що ґрунтуються на дослідженні механізмів стабілізації, реології та поверхневих властивостей емульсій кам'яновугільної смоли і розвивають погляди на зневоднення кам'яновугільної смоли залежно від умов її формування.

Дисертаційна робота має наукове та практичне значення і за ступенем обґрунтування викладених науково-теоретичних і науково-практичних положень, достовірністю та новизною наукових результатів, обробки та аналізу їх результатів повністю відповідає вимогам до докторських дисертацій згідно п. 9,10,12 «Порядок присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника" (Постанова Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. №567).

Автор дисертаційної роботи – Банніков Леонід Петрович – заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів.

Офіційний опонент
завідувач кафедри хімічної технології
переробки нафти і газу
Національного університету
«Львівська політехніка»,
доктор технічних наук, професор Гринишин О.Б.
22.11.2023

Підпис д.т.н. Гринишина О.Б. засвідчую:

Вчений секретар
Національного університету
"Львівська політехніка" Брилинський Р.Б.