ВІДГУК

опонента Старовойта Анатолія Григоровича

на дисертаційну роботу Баннікова Леоніда Петровича

«Науково–практичні основи поліпшення ефективності зневоднення кам'яновугільної смоли коксохімічного виробництва»,

представлену на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива та паливно-мастильних матеріалів

Актуальність теми.

Кам'яновугільна смола є третім за виходом продуктом коксохімічного підприємства, але має високу значущість для отримання продуктів з високою доданою вартістю. З погіршенням стану печного фонду коксових батарей підвищується ступінь піролізованості продуктів коксування, що негативно позначається насамперед на якості кам'яновугільної смоли. У результаті смола має підвищену густину, в'язкість, зольність, вміст твердих дисперсних домішок. Гравітаційне розділення такої системи ускладнюється, тому для отримання смоли з необхідними показниками якості реагентна обробка виглядає як раціональний вихід із ситуації, що склалася. Для вирішення цих стійких проблем необхідно вжити заходів для поліпшення якості смоли шляхом або проведення радикальної реконструкції відділення конденсації, або забезпечення керованості процесам переробки на наявному обладнанні.

Усе вищесказане вкупі з ліквідацією каскадного відстоювання смоли призвело до появи важливої для промисловості наукової проблеми поліпшення ефективності зневоднення кам'яновугільної смоли за рахунок розвитку теоретичних засад реагентного зневоднення з використанням нових ефективних реагентів, розроблених для зневоднення нафтових середовищ.

Актуальність теми роботи підтверджується також і тим, що вона пов'язана з виконанням таких науково-дослідних робіт хімічного відділу ДП "УХІН":

«Прогнозування якості кам'яновугільної смоли за сукупністю показників складу та якості шихти, умов коксування, умов виділення та зневоднення» (ДР №0112U006141); «Розробка способів 2 зневоднення, знезолення кам'яновугільної смоли та зниження речовин, які нерозчинні у хіноліні» (ДР №0112U006139); «Вибір реагенту для інтенсифікації відстоювання кам'яновугільної смоли в умовах ПРАТ «ЮЖКОКС» (ДР №0119U101959); «Розробка заходів щодо збільшення виходу та поліпшення якості товарної продукції ділянки уловлювання ПАТ «ДОНЕЦЬККОКС» (ДР №0112U007076); «Дослідження складу і якості коксового газу та кам'яновугільної смоли на коксовій батареї № 4 під час її експлуатації на вологій і термопідготовленій шихті» (ДР №0111U008081); «Розробка технологічних методів по зниженню вмісту нерозчинних речовин в хіноліні з метою покращення якості смоли кам'яновугільної» (ДР №0112U008538); «Дослідження та розробка технічних рішень щодо запобігання негативного впливу процесу поділу смоли на газозбірникову та холодильникову на режим роботи відділення конденсації ЦУ–1» (ДР №0117U005042); «Технічні рішення з модернізації обладнання хімічних цехів ПРАТ "ЗАПОРІЖКОКС» (ДР №0113U003785); «Зменшення експлуатаційних витрат на обслуговування газових трактів та обладнання в цехах уловлювання за рахунок оптимізації процесів первинного охолодження коксового газу» (ДР № 0116U006181).

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі Баннікова Л.П. є достатньо високою й базується на аналізі науково-технічних джерел за даною проблемою, гармонійній постановці мети і задач дослідження і якісному формулюванні отриманих висновків. Експериментальні дослідження виконано з використанням сучасного обладнання, типи отриманих емульсій та розмір дисперсної фази оцінювали за допомогою мікроскопа NEOPHOT та на високоточному скануючому оптичному мікроскопі Jeol

JSM 840. Функціональні групи стабілізаторів кам'яновугільних смол встановлювали на ІЧ–спектрометрі Shimadzu FTIR–8400S, мінеральну частину стабілізаторів емульсій аналізували методом рентгенофлуоресцентної спектрометрії. Отримані результати критично проаналізовані і співставленні у порівнянні з результатами інших дослідників, з існуючими аналогічними реагентами по зневодненню кам'яновугільних смол у промислових умовах. Це підтверджує обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, викладених в дисертаційній роботі результатів дослідження.

Достовірність результатів досліджень.

Достовірність результатів дисертаційного дослідження забезпечується коректністю постановок задач; врахуванням представницької кількості факторів, які впливають на розв'язання задачі зневоднення смоли з використанням реагентів; використанням вихідних даних, одержаних з практики експлуатації; застосуванням стандартних процедур математичної статистики. Про достовірність отриманих результатів свідчить їх взаємоузгодженість з теоретичними та експериментальними даними провідних наукових шкіл та фахівців в галузі технології зневоднення кам'яновугільних та нафтових емульсій. Достовірність отриманих в роботі результатів підтверджена актами впровадження та позитивними результатами уведення отриманих результатів в практику роботи на коксохімічних підприємствах України.

До основних нових наукових результатів дисертації слід віднести наступне:

- уперше розвинуто ідеї щодо механізму впливу α_1-фракції кам'яновугільної смоли, яка має більший інтегральний розрахунковий дипольний момент серед інших фракцій групового складу, та найвищий коефіцієнт кореляції між вмістом води та вмістом фракцій групового складу.

- виявлено, що при руйнуванні емульсії "вода в смолі" руйнується шар

молекул α_1-фракції, які стабілізують емульсію та розташовані на межі фазового розподілу. Під час цього процесу з α_1-фракції переходять сполуки, багаті на цинк. Вміст цинку у водній фазі служить ознакою руйнування емульсії. Для смол високого ступеня піролізованості виявлено більший вміст цинку у водній фазі порівняно з низькопіролізованими смолами.

- для кам'яновугільних смол розглянуто вплив ступеня піролізованості на коефіцієнти залежності в'язкості від температури з використанням формули "DIPPR 101". Це покращує точність розрахунків в'язкості кам'яновугільних смол при густині в діапазоні 1170–1220 кг/м^3 і в межах температурного діапазону від 35 до 80 градусів Цельсія на величину від 6,8% до 16,6%, і надає можливість коригувати в'язкість смоли та прогнозувати граничні значення її текучості за різних температур.

- розвинуто уявлення щодо механізму стабілізації емульсії "вода в смолі" за допомогою пилоподібних частинок вугілля різного ступеня метаморфізму. З'ясовано, що найбільш водостійка і стійка емульсія виникає при використанні вугілля марки "Ж" як стабілізатора. Для малометаморфізованого вугілля адгезійний контакт зі смолою головним чином визначається міжмолекулярними зв'язками, зокрема функціональними групами, тоді як для високометаморфізованого вугілля головною причиною є гідрофобні взаємодії. У випадку вугілля середнього ступеня метаморфізму спостерігаються як взаємодії функціональних груп, так і гідрофобні взаємодії зі смолою. На цій основі сформульовано припущення, що адгезія смоли до вугілля середнього ступеня метаморфізму є сильнішою, ніж до мало- і високометаморфізованого вугілля.

- вперше встановлено, що агрегація α_1-фракції у надмолекулярні структури, що відбувається під час збільшення її кількості в смолі, призводить до зменшення полярності цієї фракції за рахунок зменшення кількості поверхневих функціональних груп. Це призводить до зниження ефективності використання проксанолів, що раніше використовувалися для руйнування смоли більш низького ступеню піролізованості. Для підвищення ефективності зневоднення важких смол рекомендовано використовувати гідрофільні реагенти-деемульгатори або включення

додаткового реагента-змочувача в склад деемульгуючої композиції.

- вперше доведено, що стійкі емульсії можуть формуватися за участю мінеральних речовин з відношенням SiO_2/Al_2O_3, близьким до значень, характерних до бентонітових включень в мінеральному складі вугілля, які характеризуються високою активністю на поверхні.

Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання.

Для системи "кам'яновугільна смола-вода- деемульгатор "ПМ 1441" було отримано ізотерми міжфазного поверхневого натягу, причому "ПМ 1441" виявив високу активність, абсолютне зниження міжфазного поверхневого натягу на 10 мН/м більше, ніж для поширеного деемульгатора «Диссолван 4411» для системи «нафта–вода». Отримані результати служили базою для застосування "ПМ 1441" у різних технологічних процесах відділень конденсації коксохімічних виробництв України.

Для смол, високого ступеню піролізованості ефективність розділення водно–смоляних емульсій збільшується за рахунок надання поліфункціональності композиції для змочування більш гідрофобних агрегатів, які блокують коалесценцію крапель води. Використання добавки композиційної суміші D5 до основного деемульгатору «ПМ» привело к підвищенню ефективності зневоднення з 5–16 до 35–45 %.

Розроблені здобувачем математичні співвідношення показують, що підвищення мийної та змочувальної здатності деемульгуючої композиції за рахунок зниження основного реагента–зневоднювача підвищує ефективність деемульгації до певної межі. Більш значне підвищення зневоднення досягається за рахунок збільшення витрати деемульгатора до рівня 225 г/т.

Встановлені коефіцієнти параметр відхилення від ідеальності змішуваних компонентів у формулі Ледерера–Регерса дозволяють прогнозувати в'язкість суміші смоли з антраценовою фракцією. Це послужило основою розробки і впровадженню

схеми подачі антраценової фракції у відділенні конденсації коксохімічного підприємства для зниження густини смоли, її поліпшенню зневоднення та зниженню в'язкості.

Наведені приклади є теоретичною основою для розробки методів поліпшення ефективності зневоднення смоли кам'яновугільної при змінній природі стабілізації емульсій на коксохімічному підприємстві.

Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях.

Основні положення та результати дисертаційної роботи достатньо повно опубліковані в 28 наукових працях, з них: 20 статей (з них 15 – у наукових фахових виданнях України, 5 – у виданнях, включених до наукометричної бази Scopus); 1 патент України на корисну модель; 1 – монографія у співавторстві; 6 – у матеріалах конференцій. У цілому, рівень і кількість публікацій та апробації матеріалів дисертації на конференціях повністю відповідають вимогам МОН України.

Оцінка змісту дисертаційної роботи:

Дисертаційна робота Баннікова Леоніда Петровича складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел, 10 додатків.

У вступі обґрунтовано. актуальність теми дисертації, сформульовано головну мету та завдання роботи, представлено наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів..

У першому розділі виконано критичний аналіз сучасних уявлень щодо особливостей утворення та реагентного руйнування емульсій на основі кам'яновугільної смоли, розглянуто труднощі, особливості і розвиток процесів відстоювання смоли кам'яновугільної у виробничих умовах. На основі аналізу теорії та практики реагентного руйнування емульсій «вода у маслі» вибрано напрямки досліджень..

У другому розділі наведено характеристику вихідних сировинних матеріалів, визначено методи експериментальних досліджень, надано опис методів обробки

масиву даних, використаних у дисертаційній роботі.

У третьому розділі розглянуто особливості утворення емульсій на основі кам'яновугільних смол, які пов'язані з рівнем піролізованості смоли та розділенням суміші смоли та води у відділенні конденсації коксохімвиробництва. Наведено дослідження щодо впливу органічного та мінерального складу частинок вугілля на стабілізацію емульсій, а також вплив вмісту солей у воді на стабілізацію емульсій і причини виникнення небажаних емульсійного типу "смола в надсмольній воді". Розділ 3.2 слід було би назвати «оцінка гідрофільності компонентів смол різного ступеня піролізованості», так як мова йде про ароматичні вуглеводні, а не кам'яновугільні смоли.

Четвертий розділ присвячений теоретичному і практичному дослідженню реологічних характеристик кам'яновугільної смоли, у тому числі при підвищенні температури, при змішуванні смол, додаванні нафталіну, антрацену та антраценової фракції, а також досліджено вплив компонентного складу та наявності полярних речовин. Роль в'язкості смоли як дисперсійного середовища у процесах зневоднення смоли є визначальною, бо дозволяє зменшити перешкоди для коалесценції крапель і покращити процес дифузії деемульгатора до межі розділу фаз. Встановлено особливості в'язкості високопіролізованих смол в залежності від вмісту та природи агрегації дисперсних частинок. У розділі розглянуто застосовність основних формул залежності в'язкості від температури, виведених для нафтових середовищ. Стосовно кам'яновугільної смоли різного ступеня піролізованості, встановлені коефіцієнти для відомих формул, наведено фізичний сенс коефіцієнтів і наведені відмінності смол високого ступеня піролізованості, що випливають з реометричних вимірювань. Четвертий розділ містить більше теоретичних проробок, результати котрих слід було би повніше відобразити у висновках (фактично зроблено тільки два висновки з четвертого розділу).

У п'ятому розділі виконана розробка науково-практичних принципів для руйнування емульсій типу "вода у кам'яновугільній смолі". Обрано деемульгатор, і визначено його характеристики поверхневої активності. Обґрунтовано вибір

добавки до основного деемульгатора з метою поліпшення видалення води з важкої кам'яновугільної смоли. Виконано дослідження реагентного видалення води з кам'яновугільної смоли за допомогою комбінованих реагентів-зневоднювачів важких нафтових фракцій. Встановлено, що більше зниження в'язкості смоли при додаванні деемульгатора відповідає більшій ефективності видалення води, і для більш в'язких середовищ потрібно враховувати вплив індексу RSN реагента. Отримані результати узагальнено у висновках до розділу.

У шостому розділі надаються рекомендації щодо виявлення причин утворення стійких емульсій типу "вода у кам'яновугільній смолі" у відділенні конденсації коксохімічного виробництва. Демонструються практичні приклади та особливості використання деемульгаторів на різних технологічних стадіях коксохімічних підприємств в Україні. Також представлені результати дослідно-промислових випробувань зневоднення смоли за допомогою антраценової фракції та комплексного реагенту з добавками "Діссолван".

Висновки до розділів та за результатами роботи сформульовані достатньо чітко і виразно та відповідають змісту дисертаційної роботи.

Список використаних джерел досить повний і охоплює сучасні вітчизняні та зарубіжні публікації із 297 найменувань.

Зміст автореферату відображає основний зміст дисертації та достатньо повно розкриває внесок здобувача в наукові результати та практичну цінність роботи.

По дисертаційній роботі можна зробити наступні зауваження:

1. У першому розділі розглядаються матеріали, що стосуються переважно особливостей і причин утворення стійких емульсій на основі кам'яновугільної смоли, схожість важких смол і високов'язких нафт. А ось огляд застосовуваних реагентів для деемульгації виконано досить стисло. Варто було б детальніше зупинитися на результатах використання інших реагентів класу проксанолів, щоб створити більш обґрунтований вибір рекомендованого вами деемульгатора

2. Слід було би розширити обґрунтування вибору методів досліджень, пояснити більш детально, чому саме були вибрані конкретні методи дослідження та

аналізу. Це допоможе підкріпити науковий підхід до дисертації.

3. У розділі 3.1 розглянуто три періоди виробництва смоли: максимального, зниженого і у період падіння. Який сенс такого занадто детального розгляду, бо чітких висновків з наведеного аналізу трьох періодів, на мій погляд, не зроблено. За яким періодом встановлена залежність, яка наведена на рис. 3.5?

4 При розрахунку дипольних моментів для фракцій групового складу смоли (табл. 3.21) чи виконувалися можливі обмеження використання формули (3.5) залежності дипольного моменту ароматичних сполук від елементного складу, що встановлені у табл. 3.20? У роботі не наведено вихідні дані для розрахунку, лише наводиться посилання на відповідне джерело інформації.

5 Чому для опису залежності в'язкості смоли від температури обрано і рекомендовано поліном DIPPR, інші проаналізовані аналогічні формули мають для окремих випадків меншу похибку опису фактичної залежності. Хіба використання полінома полегшує трактування фізичного сенсу коефіцієнтів аналізованої залежності, чому не вказані значення коефіцієнтів D і E?

6. У розділі 6 наведено впровадження результатів дослідження на багатьох коксохімічних підприємствах України. Виникає питання узагальнення всіх виконаних впроваджень з погляду створення універсальної схеми реагентної деемульгації смоли на підприємствах, які знову будуються або реконструюються.

7. Раціонально було б у шостому розділі навести дані, як виконані дослідження можуть бути використані для зневоднення інших хімічних продуктів коксування?

Вказані недоліки не впливають на загальну позитивну оцінку виконаної роботи.

Висновок

Дисертаційна робота Баннікова Леоніда Петровича «Науково–практичні основи поліпшення ефективності зневоднення кам'яновугільної смоли коксохімічного виробництва», за своїм змістом відповідає паспорту спеціальності 05.17.07 – хімічна технологія палива та паливно-мастильних матеріалів.

Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, яка у розв'язує важливу наукову задачу, суть якої полягає в поліпшення ефективності зневоднення кам'яновугільної смоли різного ступеню піролізованості в залежності від природи стабілізації. Дисертація «Науково–практичні основи поліпшення ефективності зневоднення кам'яновугільної смоли коксохімічного виробництва» Баннікова Л.П. виконана із дотриманням принципів академічної доброчесності. Дисертаційна робота відповідає вимогам п.п. 7, 8, 9 «Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 17 листопада 2021 року № 1197, а здобувач Банніков Леонід Петрович, заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива та паливно-мастильних матеріалів.

Опонент
завідувач кафедри металургійного палива
та вогнетривів Українського державного
університету науки і технологій
доктор технічних наук, професор
23.11.2023 Анатолій СТАРОВОЙТ

засвідчую
Нач. загального відділу Українського
державного університету науки і технологій
_____ 20____ р.
23 11 2023 р.

Перший проректор Українського
державного університету науки і
технологій
доктор технічних наук, професор Анатолій РАДКЕВИЧ