

ОТЗЫВ

официального оппонента, кандидата технических наук, **Ширкунова Антона Сергеевича**
на диссертационную работу **Лавровой Анны Сергеевны** на тему:

«Исследование процесса получения игольчатого кокса из нефтяного сырья»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по научной
специальности 2.6.12 Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертационная работа Лавровой А.С. посвящена решению проблемы получения кокса игольчатой микроструктуры из различных типов углеводородного сырья – тяжелого газойля каталитического крекинга, гудрона западно-сибирских нефтей, тяжелой смолы бензинового пиролиза.

Актуальность диссертации

Игольчатый кокс – единственное сырье электродов сверхвысокой мощности Ultra High Power, используемых для выплавки стали в электросталеплавильных печах, токовые нагрузки на такие электроды в процессе эксплуатации могут достигать 100 кА.

Актуальность темы данной диссертации определяется полной зависимостью российского рынка игольчатого кокса от зарубежных поставок. В РФ игольчатый кокс производится исключительно в рамках опытно-промышленных испытаний на АО «Газпромнефть – Омский НПЗ» из тяжелого газойля каталитического крекинга. Объем полученного кокса из данного вида сырья не удовлетворяет весь рыночный спрос. Таким образом, поиск новых видов сырья игольчатого кокса является актуальным.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность и новизна

Диссертационное исследование выполнено на высоком научно-методологическом уровне, а научные положения работы, выводы и практические рекомендации обоснованы и подтверждаются использованием современных физико-химических методов исследований, проведенных с использованием аттестованного оборудования.

Достоверность результатов подтверждается применением стандартных методов определения физико-химических свойств объектов исследования.

Основные результаты работы изложены в 13 публикациях, в том числе в 6 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в базе данных Scopus, и 7 тезисах докладов на научных конференциях.

Основными значимыми для науки результатами, отраженными в диссертационной работе, являются:

- определение зависимости между выходом и микроструктурой кокса и давлением коксования для трех видов нефтяного сырья – тяжелого газойля каталитического крекинга (ТГКК), гудрона и тяжелой смолы пиролиза;

- установление изменения химического состава дистиллятов коксования с ростом температуры в процессе коксования;

- разработка многофакторной модели, описывающей зависимость выхода и микроструктуры кокса от свойств сырья и давления коксования.

Автором установлена зависимость микроструктуры кокса от давления коксования для тяжелого газойля каталитического крекинга, гудрона и тяжелой смолы пиролиза в диапазоне (0,1-2,5 МПа), что позволяет определить оптимальные условия для производства кокса с необходимыми характеристиками. Данные результаты представляют научный интерес, так как управление микроструктурой кокса является важной задачей промышленности.

Изучение изменения химического состава дистиллятов коксования с ростом температуры в процессе коксования нефтяного сырья позволяет выявить закономерности протекания и стадийность процесса коксообразования.

Структура и объём диссертации

На отзыв представлена диссертация объемом 117 страниц машинописного текста, содержащая 28 рисунков, 47 таблиц, список литературы из 120 наименований, и автореферат.

Во **введении** дано обоснование актуальности темы работы, приведена степень разработанности темы, поставлены цели и задачи исследования, определена научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В **первой главе** приведен анализ современного состояния производства игольчатого кокса в РФ и за рубежом, показана острая необходимость в игольчатом и малосернистом видах кокса, важность и перспективность определения условий получения игольчатого кокса и расширения его сырьевой базы. Приведены основные производители и мощности производств игольчатого кокса. Подробно рассмотрен химизм коксообразования, включающий описание реакций термического разложения нефтяного сырья в ходе коксования, приведены различные теории процесса коксообразования, рассмотрены стадии формирования игольчатого кокса, анализ изменения группового состава жидких продуктов коксования от давления. Приведены технологии и способы получения игольчатого кокса. Показано, что существующие технологии получения игольчатого от рядового кокса отличаются величиной избыточного давления и кратностью рециркуляции.

Вторая глава содержит описание объектов исследования, методики и схемы установок коксования с порционным и с суммарным отбором дистиллятов коксования, методов исследования нефтяного сырья и продуктов коксования. Указано, что изменение группового химического состава дистиллятов коксования с ростом температуры в ходе процесса определялось путем обработки данных хромато-масс-спектрометрии. Приведены стандартные методики испытаний коксов, определение углеводородного состава газов коксования, расчет статистических критериев.

В третьей главе приведено обсуждение полученных результатов. Для каждого вида исследованного нефтяного сырья (ТГКК, гудрон и тяжелая смола пиролиза) приведены физико-химические показатели, групповой химический состав, выходы продуктов коксования в диапазоне давлений 0,1-2,5 МПа, графические зависимости выходов и микроструктуры коксов от давления, значения статических критериев для установленных зависимостей. Для всех образцов коксов приведены физико-химические характеристики, включающие микроструктуру, зольность, выход летучих веществ, содержание серы, действительную плотность, высоту кристаллитов, установленную путем обработки данных рентгенодифракционного метода анализа. Выявлен экстремальный характер зависимости микроструктуры коксов от давления коксования. Преобладающие структурные составляющие кокса и их распределение представлены для образцов коксов, полученных при промышленном давлении коксования (0,4 МПа) и характеризующихся наибольшей оценкой микроструктуры для каждого вида нефтяного сырья. Рассмотрены результаты анализа состава газа, определенные газовой хроматографией, и физико-химические свойства дистиллятов коксования ТГКК, полученных при различном давлении.

Также в данной главе содержатся результаты определения группового химического состава дистиллятов коксования ТГКК, показана их коксогенность, приведены результаты их индивидуального коксования.

При обсуждении результатов коксования гудрона автор отмечает, что повышение давления способствуют увеличению микроструктуры кокса из гудрона, содержание серы при этом остается высоким.

Тяжелая смола пиролиза рекомендуется как альтернативный источник игольчатого кокса, что подтверждается характеристиками коксов, полученных из данного вида сырья.

В четвертой главе приведена разработка многофакторной модели зависимости выхода кокса и его микроструктуры от свойств сырья и давления коксования, получены регрессионные полиномиальные зависимости выхода кокса от свойства сырья и давления коксования, а также микроструктуры кокса от свойств сырья и давления коксования. При разработке модели в качестве ключевых влияющих параметров были взяты следующие

показатели сырья: плотность, содержание асфальтенов, содержание фракции, выкипающей выше 350°C.

На основании обработки экспериментальных данных разработана библиотека эмпирических математических моделей, позволяющая прогнозировать зависимости выхода и микроструктуры кокса от свойств сырья и давления коксования.

В **заключении** приведены основные выводы исследований влияния давления на выход и микроструктуру кокса, температуры на изменение химического состава дистиллята коксования.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

В то же время, к представленной на защиту работе **имеются следующие вопросы и замечания:**

1. Из текста диссертации не совсем понятно, чем обусловлены применяемые условия прокаливания кокса (выдерживание при 900 °С в течение 5 ч) перед определением микроструктуры. С одной стороны в ГОСТ 26132 для сырых коксов регламентирован плавный нагрев до температуры 900 °С с последующим выдерживанием в течение 1 ч. С другой стороны имеются литературные данные (в частности, Сюняев З.И. Нефтяной углерод. – М.:Химия, 1980 г. – 272 с.), где указано, что типичные температуры прокаливания нефтяных коксов для электродной промышленности с целью упорядочивания его структуры составляют 1100-1400 °С.
2. Приведенная на рисунке 13 и в тексте диссертации совокупность вида функциональной зависимости и ее коэффициентов для расчета микроструктуры кокса в зависимости от давления коксования представляется недостаточно подходящей для случая коксования ТГКК, поскольку прогнозирует оптимальный интервал давлений процесса порядка 0,8-1,0 МПа при экспериментально определенном максимуме микроструктуры получаемого кокса при 1,5 МПа.
3. В подразделе 3.2 диссертационной работы приведены эксперименты по коксованию дистиллята коксования ТГКК широкого фракционного состава, в то время как в промышленной реализации замедленного коксования, как правило, рециркулируемое вторичное сырье имеет более тяжелый фракционный состав (например, 350 °С-к.к.). Сравнительного эксперимента по коксованию тяжелой части дистиллята коксования ТГКК в работе не представлено, поэтому вывод подраздела о целесообразности рециркуляции газойля коксования широкого фракционного состава выглядит недостаточно обоснованным.
4. В тексте диссертации при анализе данных таблицы 20 указано, что повышение

температуры в процессе коксования приводит к существенному увеличению содержания ароматических соединений в составе дистиллята. В то же время данные таблицы указывают на снижение доли аренов при повышении температуры (в случае если к аренам относить алкилинданы), либо на отсутствие значимого изменения доли аренов (если алкилинданы к аренам не относить).

5. В таблице 35 диссертации (таблица 1 автореферата) представлены данные по фракционному составу в тяжелой смолы пиролиза (ТСП), использованной в работе, которые указывают на то, что данный продукт перегоняется практически без остатка до температуры 479 °С. Однако в данной таблице также приведены крайне высокие результаты определения содержания смол и асфальтенов в ТСП (39,3 % суммарно). Поскольку смолы и асфальтены по своему составу являются крайне тяжелыми углеводородами (точнее гетероатомными соединениями), которые практически не перегоняются даже под глубоким вакуумом, то они не могут входить в столь высоком количестве в состав ТСП с температурой конца кипения ниже 500 °С. Соответственно, данные по их концентрации в ТСП представляются некорректными. В таблице 36 суммарная концентрация идентифицированных соединений (от моно- до тетрациклических) также составляет 98,7 %, оставляя на долю смол и асфальтенов не более 1,3 %.
6. На рисунках 25-28 в диссертации приведены зависимости выхода кокса и его микроструктуры от различных параметров, однако не указано какая линия отвечает за какую зависимость.

Указанные замечания не имеют принципиального характера и не снижают ценности и значимости выполненных исследований. Диссертация Лавровой А.С. представляет законченное исследование, направленное на решение актуальной задачи промышленности.

Общая оценка содержания диссертации

Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне, с использованием современных физико-химического анализа. Поставленные в работе цель и задачи выполнены.

Диссертационная работа Лавровой А.С. на тему: «Исследование процесса получения игольчатого кокса из нефтяного сырья» соответствует паспорту специальности 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ в п. 1 «Общие научные основы и закономерности физико-химической технологии нефти и газа. Молекулярное строение нефти и нефтяных систем, физико-химическая механика нефтяных дисперсных систем, их коллоидно-химические свойства и методы исследования» и п. 2 «Технологии и схемы процессов переработки нефтяного, газового и

газоконденсатного сырья, попутного нефтяного газа на компоненты. Конструктивное оформление технологий и основные показатели аппаратуры установок для переработки сырья. Технологии подготовки указанного сырья к переработке. Разработка энергосберегающих технологий. Технологии приготовления товарных нефтепродуктов» направлений исследований.

Заключение

На основании анализа диссертационной работы Лавровой Анны Сергеевны на тему: «Исследование процесса получения игольчатого кокса из нефтяного сырья», актуальности темы, новизны и практической значимости, несмотря на сделанные замечания, считаю, что работа отвечает требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено постановление Правительства РФ от 24.09.2013 №842 в последней редакции), выдвигаемым к работам, представляемым на соискание ученой степени кандидата технических наук. В соответствии с п. 9 диссертационная работа Лавровой Анны Сергеевны является научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные технологические решения, касающиеся получения игольчатого кокса.

Таким образом, соискатель Лаврова Анна Сергеевна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.12 Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Официальный оппонент



Антон Сергеевич Ширкунов

Ширкунов Антон Сергеевич

Кандидат технических наук (специальность 2.6.12 Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ), доцент кафедры «Химические технологии».

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (ПНИПУ).

Адрес: 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29.

Телефон: 89125855616

E-mail: sas@pstu.ru

Подпись официального оппонента Ширкунова Антона Сергеевича удостоверяю:

Ученый секретарь ученого совета ПНИПУ

канд. ист. наук, доцент



В.И. Макаревич

« 27 » мая 2024 г.

МП