

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Баннова Александра Георгиевича, доктора химических наук, профессора кафедры химии и химической технологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский государственный технический университет» на диссертационную работу **Першина Егора Александровича** «Физико-химические основы технологии получения активированных углей с использованием продуктов коксования», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ

Актуальность темы исследования

Активированные угли представляют собой высокопористые углеродсодержащие сорбенты, используемые в процессах очистки газов и жидкостей от различных примесей. Технология их производства в настоящее время базируется на каменном угле. Постепенное истощение запасов каменного угля и крайне медленное образование новых залежей, высокая себестоимость добычи, значительная нагрузка на экологию при добыче каменного угля, невозможность использования каменного угля разных стадий метаморфизма в промышленном производстве ставит задачу, связанную с поиском крупнотоннажных альтернативных источников сырья. Использование новых сырьевых источников в свою очередь влечет необходимость адаптации существующей технологии и определения влияния качества сырья на характеристики получаемых на его основе активированных углей. Использование нефтекокса для получения активированного угля позволит во многом расширить сырьевую базу, получать продукт с новыми физико-химическими свойствами. Кроме того, вовлечение других продуктов коксования в технологию активированного угля позволит увеличить полноту его использования и приведет к получению продуктов с более высокой добавленной стоимостью, что хорошо для технологии.

Диссертационная работа Першина Е.А., посвященная разработке физико-химических основ технологии получения активированных углей с использованием продуктов коксохимической переработки, является, несомненно, актуальной. Ее результаты могут позволить открыть альтернативное направление использования продуктов коксохимии, существенно расширить сырьевую базу получения активированных углей за счет внедрения крупнотоннажного, зачастую вторичного, продукта, а также расширить выпускаемый ассортимент активированных углей.

Научная новизна диссертационной работы

Разработаны физико-химические основы процесса переработки нефтяного кокса с повышенным содержанием летучих веществ в дробленые углеродные сорбенты путём проведения стадии карбонизации при температуре 800°C методом термического удара с последующей активацией в среде перегретого водяного пара при температуре 900°C, что позволяет получать микропористые активированные угли, обладающие объемом сорбционных пор 38-51% в суммарном объёме пор, который составляет 0,40-0,44 см³/г. Показано влияние сложного состава продуктов пиролиза нефтяного кокса на формирование пористой структуры дробленых активированных углей на основе нефтяного кокса и установлена зависимость формирования объема сорбционного пространства от концентрации неорганического модифицирующего агента – раствора ортофосфорной кислоты.

Разработано композиционное связующее для получения гранулированных активированных углей на основе коксохимической смолы, включающее в состав поверхностно-активное вещество неионогенного типа в количестве 1-5 масс. %. Установлена зависимость выхода карбонизованного полупродукта от содержания неионогенного поверхностно-активного вещества в составе связующего и показана зависимость объемов сорбционных пор гранулированных активированных углей от технологических параметров проведения процесса активации.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость заключается в установлении влияния термического модифицирования нефтяного кокса в процессе получения активированных углей на характеристики готового продукта, а также в установлении технологических параметров процесса получения активированных углей на основе нефтяного кокса; в установлении возможности улучшения реологических характеристик коксохимической смолы как связующего при получении гранулированных активированных углей путем введения добавки поверхностно-активного вещества неионогенного типа, а также в определении влияния введенной добавки на характеристики гранулированных активированных углей на разных этапах их получения.

Практическая значимость работы заключается в расширении сырьевой базы и ассортимента выпускаемых активированных углей, улучшении свойств существующего сырья, установлении технологических параметров и разработке принципиальных схем процесса получения активированных углей на основе предложенного сырья с целью проектирования новых технологических линий на производстве углеродных сорбентов. Также практическая значимость

подтверждается двумя патентами РФ на способ получения активированного угля.

Значимость диссертационного исследования Першина Е.А. подтверждается актом внедрения в образовательный процесс ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», а также актом внедрения результатов на предприятии АО «Сорбент».

Содержание диссертационной работы

Диссертационная работа Першина Е.А. изложена на 162 страницах, состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографического списка, включающего 97 наименований, а также 4 приложений.

Введение диссертационной работы отражает актуальность и степень разработанности темы исследования. Автором поставлены цели и задачи исследования, сформулирована научная новизна, подкреплённая положениями, выносимыми на защиту, а также указаны теоретическая и практическая значимость работы.

Первая глава диссертационной работы посвящена анализу литературных источников, посвящённых получению активированных углей на основе различных углеродсодержащих материалов. Автором рассмотрен широкий спектр разнообразных сырьевых материалов – от растительных до полимерных. Проведена попытка сопоставления характеристик получаемых активированных углей с характеристиками исходных сырьевых материалов. Представленный обзор научной литературы позволяет оценить имеющиеся резервы технологии производства активированных углей и сделать вывод о необходимости расширения сырьевой базы их промышленного производства.

Вторая глава диссертационной работы отражает методологическую часть. Описаны технологические приемы получения дробленых и гранулированных активированных углей, экспериментальные методы исследования характеристик сырья и конечного продукта. Детально рассмотрены методы исследования свойств активированных углей и сырья для их получения.

В третьей главе диссертационной работы исследуется возможность получения дробленых углеродных сорбентов на основе продукта замедленного коксования нефтяных остатков – нефтяного кокса, характеризующегося повышенным содержанием летучих веществ. Автором проведено исследование характеристик активированных углей, полученных с использованием разных технологических режимов процесса карбонизации, показана необходимость применения стадии химического модифицирования нефтяного кокса с целью улучшения характеристик пористой структуры получаемых активированных

углей, определены возможные направления применения полученных углеродных сорбентов.

В четвертой главе диссертационной работы исследуется получение гранулированных активированных углей. Технологический процесс получения гранулированных углей подразумевает смешение пыли каменного угля с жидким связующим с целью получения пластичной пасты, которая далее подвергается формованию в гранулы различными методами. В исследовании автором в качестве связующего применяется жидкий продукт коксования каменных углей – коксохимическая смола. Высокая вязкость смолы оказывает негативное влияние на технологический процесс. Для ее снижения в работе предложено введение корректирующих добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) в состав связующего. Автором проведено исследование влияния добавок ПАВ на реологические характеристики связующего и пасты, влияния состава связующего на качественные характеристики получаемых активированных углей.

Заключение диссертационной работы содержит выводы по проведенному исследованию.

В Приложениях к диссертационной работе приведены материалы, отражающие ее теоретическую и практическую значимость. В Приложениях А и Б приведены технологические записки на получение опытных образцов дробленых и гранулированных активированных углей на основе нефтяного кокса и коксохимической смолы соответственно. Данные технологические записки рекомендованы к апробации в условиях испытательного стенда предприятия АО «Сорбент» (г. Пермь). В приложениях В и Г приведены акты внедрения результатов диссертационного исследования в образовательный процесс ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» и на предприятии АО «Сорбент».

Степень обоснованности научных положений, результатов и выводов по диссертационной работе

Научные положения, результаты исследований и выводы, сформулированные в диссертационной работе, подтверждаются использованием современных методов физико-химического анализа (пиролитическая газовая хроматография, сканирующая электронная микроскопия, синхронный термический анализ, низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофазовый анализ, Фурье-ИК-спектроскопия, газовая хроматография и др.), математической и статистической обработкой полученных результатов.

Достоверность полученных результатов подтверждается полной теоретических и практических исследований. Результаты диссертационной

работы представлены в 1 статье из перечня WoS, Scopus, 2 статьях из перечня ВАК, 2 патентах РФ на изобретение; полученные данные были достаточно полно апробированы на международных и всероссийских научно-практических конференциях.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

1. На стр. 55 указан метод определения кислородсодержащих функциональных групп на поверхности образцов активированных углей и дана ссылка на источник [85], но детального описания используемой методики не приведено. Кислотно-основное титрование углей для определения количества функциональных групп представляет собой достаточно сложную методику не только с точки зрения химии углеродных материалов, но и аналитической химии, поэтому хотелось бы видеть описание данной методики и понимать ее отличие от, например, классического и широко известного метода титрования по Бозму (Boehm).

2. Стр. 61. Указано, что «...режим термического удара заключается в установке закрытой емкости с образцом в нагретую до температуры карбонизации печи (скорость нагрева печи - $10^{\circ}/\text{мин}$), выдерживании в течение заданного времени и охлаждении в печи...». При этом непонятно, почему здесь указана столь низкая скорость нагрева (возможно, имеет место ошибка)... В режиме термического удара скорость нагрева образца при внесении его из области комнатной температуры до 800°C (как указано в таблице 3.3) может составлять практически $\sim 775^{\circ}\text{C}/\text{с}$ (если вносить в течение 1 с). В таком случае это действительно режим термического удара, но $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ этому режиму не соответствует.

3. Стр. 66. Рисунок 3.10. На предыдущей странице (стр. 65) указано всего три вида полос поглощения (ИК-спектры) в исходном образце, хотя на самом деле существуют и другие полосы с волновыми числами выше 1500 см^{-1} . В работе не указано, как изменились интенсивности и наличие данных полос при карбонизации и активации.

4. Стр. 73. Из графика на рисунке 3.14 следует, что при концентрации 1 масс.% H_3PO_4 удельная поверхность по БЭТ падает по сравнению с исходным образцом и с ростом концентрации получают значения выше по сравнению с необработанным. Хотелось бы более полно отразить в тексте диссертации объяснение причины данного эффекта.

Заключение

Диссертационная работа Першина Егора Александровича на тему «Физико-химические основы технологии получения активированных углей с использованием продуктов коксования» соответствует паспорту научной специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ. Проведенное

научное исследование является завершенным, содержит научно обоснованные рекомендации по внедрению нового сырьевого источника в существующую технологию получения активированных углей. В автореферате диссертационной работы подробно изложены ее научные положения, результаты, выводы и рекомендации.

Представленная работа по форме и содержанию отвечает требованиям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842, и Порядком присуждения ученых степеней в ПНИПУ, утвержденным приказом ректора ПНИПУ от 28.05.2024 № 27-О, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Першин Егор Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук по специальности:

2.6.12 – Химическая технология топлива и

высокоэнергетических веществ, доцент,

профессор кафедры химии и химической

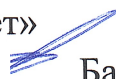
технологии Федерального государственного

бюджетного образовательного учреждения

высшего образования «Новосибирский

государственный технический университет»

«2» августа 2025 г. _____

 Баннов Александр Георгиевич

Подпись Банного А. Г. завершено

*Проректор по научной
работе и инновациям*



А. И. Отто