

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Милютин Виталий Витальевич, доктора химических наук, старшего научного сотрудника, заведующего лабораторией хроматографии радиоактивных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН) 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

Производство активированных углей, основой которых чаще всего выступает каменный уголь, нуждается в расширении сырьевой базы и, как следствие, в расширении ассортимента выпускаемой продукции. В качестве перспективного крупнотоннажного сырьевого материала могут выступать продукты коксохимической переработки, однако их применение в технологии получения разных форм активированных углей требует не только определения технологических параметров процесса, но и установления влияния качества сырья на характеристики конечного продукта. Диссертационная работа Першина Е.А. посвящена разработке физико-химических основ процесса получения активированных углей с использованием некоторых продуктов коксохимии – нефтяного кокса в технологии получения дробленых углеродных сорбентов, а также коксохимических смол, выступающих в качестве связующего при получении гранулированных активированных углей. Результаты диссертационной работы могут послужить основой при проектировании технологических линий производства активированных углей на основе принципиально новых сырьевых источников.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Першина Е.А. состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы, содержащего 97 источников, 4 приложений. Работа изложена на 162 страницах, содержит 32 рисунка и 33 таблицы.

Во введении автор обоснована актуальность темы исследования, показана степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе автором проведен анализ научно-технической и патентной литературы по существующей сырьевой базе производства активированных углей. Показано, что в качестве сырья для получения

активированных углей могут выступать различные углеродсодержащие материалы – растительные материалы (древесина, скорлупа орехов, фруктовые косточки, растительные отходы сельского хозяйства и др.), минеральное сырье (торф, каменный уголь разных стадий метаморфизма, твердые остатки коксохимической переработки, связующие при производстве гранулированных активированных углей), а также полимерные материалы и различные твердые отходы. Першиным Е.А. в ходе анализа научной литературы установлены некоторые зависимости свойств активированных углей, полученных на основе разных типов сырья. На основании представленного обзора автором сделан вывод о необходимости расширения сырьевой базы производства активированных углей и их ассортимента.

Во второй главе диссертационной работы описаны технологические приемы, используемые при получении образцов активированных углей, подробно описаны материалы и методы экспериментальных исследований.

Третья глава диссертационной работы посвящена изучению возможности использования нефтяного кокса с повышенным содержанием летучих веществ в качестве сырья для получения дробленых активированных углей. Автором показано, что наличие в структуре исходного нефтяного кокса большого количества разнообразных органических соединений служит причиной, затрудняющей получение активированных углей на его основе с развитой пористой структурой, с использованием подходов традиционной технологии. Использование различных методов модификации позволяет повысить характеристики пористой структуры (в частности, объем микропор, объем сорбционного пространства, удельную площадь поверхности по БЭТ), при этом наиболее оптимальным методом модификации является обработка растворами кислот. Также автором исследована возможность применения полученных образцов активированных углей в процессах сорбции паров и газов. Результаты показывают, что образцы дробленых активированных углей на основе нефтяного кокса могут эффективно разделять смеси диоксида углерода и метана, а также обладают достаточно высокой сорбционной емкостью по парам воды и бензола. Технологическое оформление процесса получения дробленых активированных углей по мнению автора не требует внесения существенных изменений в существующую технологическую схему, однако, при необходимости применения модифицированной технологической схема должна быть расширена на стадию пропитки исходного нефтяного кокса раствором химического активатора.

Четвертая глава диссертационной работы посвящена исследованию влияния характеристик коксохимических смол на характеристики гранулированных активированных углей. Ключевым недостатком

коксохимических смол, затрудняющих их применение в технологии получения гранулированных активированных углей, является их высокая динамическая вязкость, негативно влияющая на процессы смешения углеродсодержащего материала и связующего, а также последующего формования в гранулы. С целью снижения влияния данного фактора на технологический процесс автором предлагается введение в состав связующего поверхностно-активных веществ (ПАВ) различной природы. Результаты исследований показывают, что наибольшее снижение динамической вязкости наблюдается при введении в коксохимическую смолу ПАВ неионогенного типа. Получаемые на основе предложенной композиции связующего (коксохимическая смола с добавками неионогенного ПАВ в диапазоне 1-5 масс. %) гранулированные активированные угли обладают более высокими характеристиками пористой структуры. При этом показано, что в зависимости от технологических параметров процесса активации существенно изменяется структура сорбционного пространства – высокотемпературная активация позволяет существенно повысить объем микропор (0.5-0.6 нм) в образцах на основе предложенного композиционного связующего. Использование корректирующей добавки в технологическом процессе не оказывает влияния на его оформление, но требует введения дополнительной стадии подготовки связующего.

В заключении обобщены результаты проведенных исследований, сделаны выводы по работе, содержание которых соответствует поставленным задачам.

В приложениях приведены технологические записки на получение укрупненных образцов активированных углей на основе результатов проведенных исследований в условиях испытательного стенда предприятия АО «Сорбент» (г. Пермь), а также акты внедрения результатов диссертационного исследования в учебный процесс ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» и на предприятии АО «Сорбент».

Научная новизна работы включает разработку физико-химических основ 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 объеме пор, который составляет 0,40-0,44 см³/г. Важным аспектом работы является установление влияния сложного состава продуктов пиролиза нефтяного кокса

на формирование пористой структуры дробленых активированных углей на основе нефтяного кокса и установление зависимости формирования объема сорбционного пространства от концентрации неорганического модифицирующего агента. Автором 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. %, а также 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 значимость работы 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.

Теоретическая и практическая значимость работы подтверждается актами внедрения результатов в учебный процесс ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» и на предприятии АО «Сорбент» (приложения В, Г диссертационной работы).

Результаты исследования защищены в 2 патентах РФ на изобретение.

Замечания и вопросы по диссертационной работе

1. С.57. Из табл. 3.1 непонятно, кем определены характеристики исследуемого образца нефтяного кокса - автором или лабораторией нефтеперерабатывающего предприятия? Проводили ли сравнение этих

- характеристик? Насколько воспроизводимы показатели продукта разных производителей?
2. С.83. Судя по табл.3.15 экономическая целесообразность использования нефтяного кокса, активированного ортофосфорной кислоты не очевидна. Емкость у активированного продукта на 18-22% выше, по сравнению с не активированным, а стоимость – в 4,5 раза больше.
 3. С.94. Результаты, приведенные в табл.4.6 и рис.4.7 дублируют друг друга, что не рекомендуется.
 4. С.97, табл.4.9. Наблюдаются ли среди продуктов пиролиза образца Г продукты термолиза ПАВ?
 5. С.102, табл.4.11. Установлен ли порядок реакции, для которой рассчитана константа скорости и $E_{\text{акт}}$? При какой температуре определены эти параметры?

Заключение

Диссертационная работа Першина Егора Александровича на тему «Физико-химические основы технологии получения активированных углей с использованием продуктов коксования» представляет собой самостоятельное законченное научное исследование, посвященное поиску альтернативного сырьевого материала для получения активированных углей и обоснованию технологических параметров процесса их получения при использовании принципиально нового сырья.

Результаты диссертационного исследования прошли апробацию на международных и всероссийских научно-практических конференциях и симпозиумах. По теме исследования опубликовано 3 статьи, 1 из которых индексируется в международных базах цитирования WoS, Scopus, 2 – в журналах, входящих в перечень ведущих рецензируемых научных изданий.

Автореферат диссертационной работы в полной мере отражает ее содержание.

Диссертационная работа Першина Егора Александровича по своему содержанию, представленной научной новизне и защищаемым положениям соответствует формуле научной специальности 2.6.7, так как включает описание технологических процессов получения неорганических продуктов – углеродных сорбентов; способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья в указанные неорганические продукты; свойства сырья и материалов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами.

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:
02.00.14 – Радиохимия, старший научный
сотрудник, заведующий лабораторией
хроматографии радиоактивных элементов
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт физической
химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Почтовый адрес: 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, тел.
оппонента +7 (495) 335-92-88, e-mail: vmilyutin@mail.ru

Я, Милютин Виталий Витальевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Першина Егора Александровича, и их дальнейшую обработку.

«07» августа 2025 г.

Милютин Виталий Витальевич

Подпись Милютина Виталия Витальевича заверяю:

Зав. канцелярией ИФХЭ РАН

ельянова Н.А.