



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

**федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
(технический университет)»
(СПбГТИ(ТУ))**

Московский пр., д. 24-26/49 лит. А, г. Санкт-Петербург, 190013,
телефон/факс: (812) 494-92-03, общий отдел: (812) 494-92-45,
e-mail: office@spbti.ru

21-08. 2025 № 1624-01-03

УТВЕРЖДАЮ
Ректор Федерального
государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего
образования
«Санкт-Петербургский
государственный
технологический институт
(тех

(тех

и

«

К

ОТЗЫВ

ведущей организации - Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (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 диссертационной работы

Промышленное производство активированных углей в настоящее время испытывает ряд проблем, связанных с нестабильностью сырьевой базы. Расширение текущей сырьевой базы требует отработки технологических параметров процесса получения разных форм активированных углей и исследования ключевых характеристик конечного продукта. Диссертационная работа Першина Е.А. направлена на физико-химическое обоснование использования продуктов коксохимической переработки в качестве принципиально нового крупнотоннажного сырья в технологии получения активированных углей и определении зависимости характеристик конечного продукта от качества исходного сырья.

Цель диссертационной работы заключается в разработке физико-химических основ технологии получения дробленых и гранулированных активированных углей с использованием в качестве сырья продуктов коксохимической переработки.

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 его основе 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. Показана зависимость объемов сорбционных пор гранулированных активированных углей, полученных с использованием композиционного связующего, от технологических параметров проведения процесса активации.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в обосновании возможности использования продуктов коксохимической переработки в качестве сырья для получения активированных углей, что в свою очередь позволяет существенно расширить текущую сырьевую базу, а также ассортимент выпускаемых марок активированных углей. Помимо этого, автором предложены пути улучшения свойств предлагаемого сырья с целью улучшения качественных характеристик получаемых активированных углей.

Практическая значимость диссертационной работы подтверждается патентами на изобретение:

1. Патент РФ № 2799322 Способ получения дробленого активированного угля. Способ заключается в обработке нефтяного кокса раствором неорганического активатора – ортофосфорной кислоты концентрации 1-10 масс.% в массовом соотношении 1:2 с последующей карбонизацией методом термического удара и активацией перегретым водяным паром.

2. Патент РФ № 2832065 Способ получения гранулированного активированного угля. В качестве связующего в данном способе используется коксохимическая смола с добавкой неионогенного ПАВ в количестве 1-5 масс.%.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность научных положений, результатов и выводов, приведенных в диссертационной работе Першина Е.А., обеспечена применением широкого спектра современных методов и приборов при исследовании процессов получения активированных углей, а также анализа характеристик готового продукта и сырья для его получения.

Результаты научно-исследовательской работы представлены на следующих конференциях: XI Международном Российско-Казахстанском симпозиуме «Углекислотная химия и экология Кузбасса», г. Кемерово (4-6 июля 2022 г.), VII Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», г. Пермь (5-9 сентября 2022 г.), XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск (15-19 мая 2023 г.), Всероссийском симпозиуме с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов», г. Москва (16-20 октября 2023 г., 22-25 апреля 2025 г.), Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Химия. Экология. Урбанистика», г. Пермь (28-29 апреля 2022, 17-19 апреля 2024 г.), XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, федеральная территория Сириус (7-12 октября 2024 г.).

Материал диссертационной работы опубликован в 3 научных трудах, в том числе 1 - в изданиях, индексируемых в международных базах цитирования Web

of Science, Scopus и Chemical Abstracts Service, 2 – в ведущих рецензируемых изданиях, 2 – в патентах.

Научные публикации достаточно полно отражают основное содержание диссертационной работы. Автореферат диссертации отражает ее основное содержание, теоретическую и практическую значимость, научную новизну и выводы.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 162 страницах машинописного текста, состоит из введения, 4 глав, заключения, библиографического списка, 4 приложений, содержит 32 рисунка, 33 таблицы, 97 источников литературы.

Во введении изложены актуальность темы диссертационной работы, степень разработанности, цели и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов, публикации.

В первом разделе представлен всесторонний анализ сырьевой базы получения активированных углей. Автором описаны некоторые свойства активированных углей, полученных на основе разных видов сырья. Сформулирована цель работы и поставлены задачи её достижения.

Во втором разделе изложено описание технологических стадий получения образцов активированных углей, методов исследования характеристик активированных углей и исходного сырья для их получения: рентгенофазового анализа, синхронного термического анализа, газовой хроматографии, анализа пористой структуры, сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, определения истинной и кажущейся плотности, сорбционных характеристик и др.

В третьем разделе диссертационной работы изложены результаты исследований по возможности получения дробленых активированных углей на основе нефтяного кокса.

Выявлено, что в структуре исходного нефтяного кокса присутствует широкий спектр органических соединений ароматического и алифатического рядов, которые затрудняют получение активированных углей на основе нефтяного кокса с применением подходов традиционной технологии. Автором показано, что процесс карбонизации нефтяного кокса в режиме термического удара с

последующей активацией перегретым водяным паром по традиционной технологии позволяет получить дробленый активированный уголь с лучшими характеристиками пористой структуры.

Для улучшения характеристик активированных углей на основе нефтяного кокса автором исследована возможность проведения его предварительной модификации различными методами. Показано, что наиболее оптимальным методом предварительной модификации является применение растворов кислот (азотной и ортофосфорной), что позволяет увеличить объем микропор и удельную площадь поверхности по БЭТ и изменить структуру порового пространства. Оптимальным методом является обработка нефтяного кокса растворами ортофосфорной кислоты концентрации 5 масс. %, что также приводит к улучшению сорбционных характеристик активированных углей на основе нефтяного кокса по ряду веществ в статических условиях.

Установлено, что структура микропористого пространства полученных образцов активированных углей на основе нефтяного кокса позволяет использовать данные активированные угли в процессах разделения газовых смесей, молекулы которых обладают небольшими размерами, что указывает на проявление молекулярно-ситового эффекта.

Автором показано, что введение нефтяного кокса в качестве сырьевого источника в технологию получения активированных углей не предусматривает существенных изменений существующей технологии (в случае отсутствия стадии предварительной модификации).

В четвертом разделе диссертационной работы представлены результаты исследований по влиянию характеристик коксохимических смол на характеристики гранулированных активированных углей (ГАУ).

Показано, что коксохимические смолы, выступающие в качестве связующего в технологии получения ГАУ, обладают высокой вязкостью, что затрудняет процессы смешения угольно-смоляной композиции и ее формования. Автором исследована возможность улучшения реологических характеристик коксохимических смол путем введения добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) в состав связующего. Показано, что оптимальным типом добавки является неионогенное ПАВ. Введение данной добавки способствует снижению

динамической вязкости как связующего, так и угольно-смоляной композиции на его основе. Также установлено положительное влияние на характеристики пористой структуры ГАУ, получаемых на основе предложенной композиции связующего. Автором показано влияние введения добавки в связующее на некоторые технологические характеристики ГАУ на разных этапах процесса их получения, а также установлено влияние технологических параметров процесса активации на качественные характеристики получаемых ГАУ.

Автором обосновано, что введение стадии подготовки композиционного связующего в технологию получения гранулированных активированных углей не предусматривает существенных изменений существующей технологии, при этом получаемый продукт обладает более высокими характеристиками пористой структуры.

Диссертационная работа заканчивается заключением, списком литературы и приложениями, которые включают в себя разработанные автором технологические записки на получение укрупненных образцов дробленых и гранулированных активированных углей в условиях испытательного стенда АО «Сорбент».

Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы

Результаты диссертационной работы Першина Е.А. могут быть использованы на промышленных предприятиях – производителях активированных углей, а также в научно-образовательном процессе высших учебных заведений в рамках изучения технологических процессов получения активированных углей.

Замечания и вопросы по диссертации

1. Чем можно объяснить влияние условий процесса карбонизации нефтяного кокса на развитие пористой структуры получаемого активированного угля? Какова роль термического удара в процессе карбонизации при формировании пористой структуры?

2. Стр. 79. На рис. 3.18 представлена гистограмма распределения объемов пор по размерам в образцах активированных углей на основе исходного нефтяного кокса и нефтяного кокса, обработанного раствором ортофосфорной кислоты. Как можно объяснить влияние обработки раствором ортофосфорной кислоты на изменение распределения объемов пор по размерам?

3. В четвертом разделе проведено исследование возможности использования коксохимических смол в качестве связующего при получении гранулированных активированных углей взамен традиционно используемой лесохимической смолы. На стр. 87, рис. 4.1 приведено влияние температуры на содержание кипящих фракций в составе коксохимических смол. Проводилось ли аналогичное исследование по определению фракций лесохимических смол?

4. Какое потенциальное применение могут найти активированные угли, полученные на основе рассматриваемых сырьевых материалов.

Заключение

Диссертационная работа Першина Е.А. «Физико-химические основы технологии получения активированных углей с использованием продуктов коксования» представляет собой завершенную научную работу. В работе автором представлено научное обоснование возможности использования продуктов коксохимической переработки в качестве сырьевого источника при получении разных форм активированных углей.

Тема и содержание диссертационной работы Першина Е.А. «Физико-химические основы технологии получения активированных углей с использованием продуктов коксования» соответствуют следующим пунктам паспорта специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ:

п.1. Технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты.

п.4. Способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты.

п.6. Свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами.

Автореферат диссертационной работы в полной мере отражает содержание работы.

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.

Отзыв заслушан и одобрен на заседании кафедры Химической технологии материалов и изделий сорбционной техники Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), протокол № 12 от «01» июля 2025 г.

Председатель

Заведующий кафедрой

Химической технологии материалов

и изделий сорбционной техники

СПбГТИ(ТУ), д.т.н., профессор


В.В. Самонин

Ученый секретарь, к.т.н., доцент


Л.В. Григорьева

Контактные данные:

190013, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, 26,

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),

Тел.: (812) 494-93-95; e-mail: samonin@lti-gti.ru