

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Фомкина Анатолия Алексеевича, доктора физико-математических наук, профессора, заведующего Лабораторий сорбционных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук на диссертационную работу **Цукановой Анжелики Николаевны** «Физико-химическое обоснование и разработка усовершенствованной технологии получения углеродного химического поглотителя аммиака и сероводорода», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. - технология неорганических веществ.

Актуальность темы исследования. Технологии углеродных адсорбентов хорошо развиты, непрерывно совершенствуются, а сами сорбенты широко используются в химической и газовой отраслях промышленности, при переработке нефти, для обеспечения химической и биологической защиты человека, при решении проблем экологии, медицины, а также защиты окружающей среды. Высокие требования к чистоте воздуха при наличии опасных для человека газообразных аммиака и сероводорода - продуктов промышленного и природного происхождения, требуют применения хемосорбционных технологий. На основе таких поглотителей производятся средства индивидуальной и коллективной защиты органов дыхания (СИЗОД). При изготовлении СИЗОД для очистки воздуха широко применяется химический поглотитель Купрамит. В составе этого поглотителя для эффективной сорбции сероводорода и аммиака обычно используется специальный гранулированный углеродный адсорбент, импрегнированный сульфатом меди (II). При производстве углеродного адсорбента для поглотителя Купрамит обычно используется связующее - лесохимическая смола. Однако в последние годы, в силу разных причин, производство смолы существенно сократилось и поэтому возникла необходимость разработки другого связующего и активного угля, соответствующего требованиям качества хемосорбента аммиака и сероводорода.

В связи с этим работа Цукановой Анжелики Николаевны, посвященная разработке полей параметров синтеза высокоактивного и стабильного поглотителя аммиака и сероводорода на основе измененной сырьевой базы, необходима и актуальна.

Цель и задачи исследования. Целью исследования в диссертационной работе Цукановой А.Н является разработка полей параметров синтеза высокоактивного и стабильного поглотителя аммиака и сероводорода на основе измененной сырьевой базы для получения углеродного хемосорбционного поглотителя аммиака и сероводорода с улучшенными сорбционными характеристиками. При этом решались задачи установления влияния сырьевых компонентов, используемых при получении активированных углей, их структурно-энергетических характеристик, условий получения пропиточного раствора, характеристик кристаллитов активной добавки сульфата меди, на свойства химического поглотителя. Решалась также задача усовершенствования технологической схемы промышленного производства химического поглотителя аммиака и сероводорода.

Научная новизна исследования. Научная новизна диссертационной работы Цукановой А.Н. определяется новыми научными результатами, полученными при изучении влияния сырьевых компонентов, используемых в производстве гранулированных активированных углей, а также высокими свойствами полученных химических поглотителей. Показано, что повышение объема микропор в активном угле существенно повышает активность химического поглотителя. Впервые показано, что при ультразвуковой обработке пропиточного раствора сульфата меди (II) меняется форма и размер кристаллитов активной химической добавки на

поверхности углеродного адсорбента. Определено оптимальное содержание активной формы сернистой меди, обеспечивающее существенное повышение уровня поглощения аммиака и сероводорода и улучшения защитных свойств СИЗОД.

Теоретическая и практическая значимость работы. Взаимосвязи между параметрами синтеза углеродного адсорбента, влиянием углеводородного связующего – каменно-угольной смолы и параметрами технологического процесса получения химического поглотителя аммиака и сероводорода, недостаточно изучены и поэтому диссертационная работа Цукановой А.Н. имеет высокую теоретическую значимость. С применением метода корреляционного анализа технологических параметров промышленного синтеза химического поглотителя аммиака и сероводорода, выявлены основные факторы, влияющие на активность и стабильность хемосорбционных свойств поглотителя. Практическая значимость диссертационной работы заключается в подготовке исходных данных для проектирования усовершенствованной технологической линии производства поглотителя на АО «Сорбент» (г. Пермь) с учетом результатов проведенных исследований. Расчетный экономический эффект составляет около 4 млн. руб./год., подтверждается актом внедрения ее результатов на АО «Сорбент» и актом внедрения в учебный процесс ПНИПУ.

Основное содержание диссертационной работы.

В части *введения* диссертационной работы Цукановой А.Н. отмечена актуальности темы, 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. Данные о составе работы: 146 страниц машинописного текста, введение, шесть разделов, обсуждение результатов, заключение, список сокращений и условных обозначений, список литературы, 41 рисунок, 21 таблица, 68 источников литературы и 5 приложений.

В *первом разделе* описаны свойства химических поглотителей, структурно-энергетические характеристики активных углей, а также кинетика и динамика процессов сорбции, физико-химические характеристики химпоглотителя аммиака и сероводорода. Описаны основные характеристики технологического процесса производства поглотителя. Рассмотрены работы по влиянию ультразвука и поверхностно-активных веществ (ПАВ) на жидкофазные системы и сорбционные характеристики углеродного адсорбента с нанесенной на поверхность солью металла. На основе литературного обзора сделаны выводы о факторах, которые влияют на свойства поглотителя. Сформулированы основные направления и задачи исследования.

Во *втором разделе* описаны конкретные объекты и методики исследований, описано оборудование, используемое при проведении исследований. Определены физико-химические свойства пропиточного раствора сульфата меди (II), исследованы поверхностное натяжение растворов, краевой угол смачивания гранул активированного угля раствором, кинетика кристаллизации соли в растворе.

Свойства активных углей и химических поглотителей исследовали стандартными методами испытаний с использованием современного оборудования: метод определения фракционного состава; метод определения прочности при истирании; метод определения насыпной плотности; метод определения суммарного объема пор; метод определения параметров пористой структуры лабораторных образцов по адсорбции азота с помощью автоматического анализатора сорбции газов NOVA 1200e фирмы Quantachrome и программного обеспечения NovaWin; метод определения параметров пористой структуры промышленных образцов (по адсорбции бензола); метод определения истинной плотности с использованием автоматического газового (гелиевого) пикнометра UltraPyc 1200e фирмы Quantachrome; метод

определения кажущейся плотности образца, на анализаторе плотности GeoPyc 1360 фирмы Micromeritics, путем помещения его в квазижидкую среду, состоящую из мелкодисперсных полимерных сфер; метод определения массовой доли общей, активной и связанной формы сернокислой меди в поглотителе при выщелачивании сернокислой меди смесью кислот и водой; метод электронной микроскопии для исследования поверхности и поперечного среза гранул химического поглотителя с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения S-3400N (3-10 нм, максимальное увеличение 300000X) фирмы Hitachi с приставкой для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа фирмы Брукер.

В *третьем разделе* на основе корреляционного анализа данных о технологических параметрах серийного производства углеродного поглотителя аммиака и сероводорода марки «Купрамит» на АО «Сорбент», определено влияние сырьевых компонентов, используемых в производстве углеродного адсорбента, его пористой структуры и технологических параметров на свойства химического поглотителя. Параметры пористой структуры активного угля зависят от количества каменноугольной смолы, используемой при его производстве. Ее увеличение приводит к увеличению суммарного объема пор, доли макропор. Установлено, что увеличение доли каменноугольной смолы в составе композиционного связующего (лесохимическая смола + каменноугольная смола), используемого для изготовления гранулированных активированных углей, приводит к снижению динамической активности поглотителя по аммиаку и сероводороду. Защитные свойства поглотителя снижаются также при высоких температурах контакта пропитанного полупродукта в технологическом процессе его сушки с дымовыми газами. Корреляционный анализ позволил сформировать основные направления необходимых работ.

В *четвертом разделе* диссертационной работы Цукановой А.Н. приведены данные по влиянию пропиточных растворов сульфата меди (II), приготовленных разными способами на свойства химического поглотителя – традиционного термического способа и способов с ультразвуковой обработкой, и с введением поверхностно-активных веществ. Исследованы параметры кристаллизации соли из растворов. Для приготовления пропиточного раствора использовали пятиводный сульфат меди (II).

Показано, что ультразвуковая обработка пропиточного раствора позволяет формировать на поверхности углеродной матрицы более мелкие кристаллы сернокислой меди, по сравнению с обычной пропиткой. Это увеличивает поверхность контакта активной химической добавки с газовой фазой и возрастает динамическая активность поглотителя по аммиаку и сероводороду. Проведенное исследование показало, что активная химическая добавка в составе поглотителя находится в виде гидросульфатов меди (II) и имеет две кристаллические формы: $\text{Cu}_3^{+2}\text{SO}_4(\text{OH})_4$ и $\text{Cu}_4^{+2}\text{SO}_4(\text{OH})_6$. Сорбционные свойства поглотителя связаны с формированием кристаллической фазы активной добавки, а именно с формой, размерами и её составом. Установлено, что оптимальное количество активной формы сернокислой меди в составе поглотителя, обеспечивающее наиболее высокий уровень динамической активности поглотителя по аммиаку составляет ~ 13-16 % масс.

Введение поверхностно-активных веществ в пропиточный раствор также положительно влияет на распределение активной добавки по поверхности углеродной матрицы за счет снижения поверхностного натяжения раствора и уменьшения краевого угла смачивания поверхности пор гранул активированного угля.

В *пятом разделе* для оценки влияния физико-химических параметров углеродного адсорбента на качество химпоглотителя, проведено исследование свойств гранулированных активированных углей с использованием в качестве связующего каменноугольной смолы с различным соотношением пыли каменного угля и полукокса. Обнаружено, что использование каменноугольной смолы отрицательно влияет на смачиваемость активированного угля

раствором сульфата меди. Поверхность такого активированного угля имеет высокую гидрофобность, что впоследствии требует увеличения времени пропитки активированного угля пропиточным раствором. Показано, что увеличению эффективности хемосорбента способствует увеличение площади поверхности и объема микропор активированного угля с одновременным снижением суммарного объема пор, объема мезо- и макропор. Подобная зависимость объясняется формированием кристаллитов сульфата меди меньшего размера на поверхности и внутри гранул углеродной матрицы, что увеличивает рабочую площадь поверхности хемосорбента. При этом отмечается, что такая пористая структура гранулированного активированного угля получается с использованием только пыли каменного угля и каменноугольной смолы в качестве связующего.

В качестве основы поглотителя использовали гранулированный активный уголь серии АГ с размером гранул 1,0-1,5 мм, суммарным объемом пор по воде 0,83 см³/г, прочностью 86 %.

В *шестом разделе* работы разработаны рекомендации по рациональному изменению и реализации стадий технологического процесса производства химического поглотителя. Для приготовления пропиточного раствора сульфата меди, предлагается использовать химический реактор с ультразвуковым инициатором кристаллизации, пропитывать в смесителе вибрационного типа, изотермическое вылеживание пропитанного активированного угля, конвективную термообработку пропитанного активированного угля в сушилке.

Выводы, по результатам диссертационной работы являются достаточно убедительными и обоснованными.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, их достоверность и новизна подтверждаются убедительной логикой, достоверностью и комплексным подходом при анализе полученных данных, трактовки с позиции теоретических концепций и новых физико-химических закономерностей гетерогенных хемосорбционных систем. Разные аспекты диссертационной работы Цукановой А.Н. докладывались и обсуждались автором на ряде научных конференций. Основные результаты опубликованы в ведущих научных журналах, в 6 научных трудах, в том числе 2 – в изданиях, индексированных в международных базах цитирования Web of Science, Scopus и Chemical Abstracts Service, 3 – в ведущих рецензируемых изданиях, 1 – в монографии.

Результаты исследований использованы в учебном процессе кафедры химических технологий для обучения студентов магистратуры по направлению 18.04.01 «Химическая технология» в рамках программы «Химическая технология неорганических веществ и материалов».

Замечания по диссертационной работе

1. Желательно пояснить порядок применения использованных методы расчета структурно-энергетических характеристик, прокомментировать вид исходных изотермы адсорбции азота, бензола, уравнения для расчета, представить эффективные размеры микропор и мезопор использованных сорбентов, а также прокомментировать их влияние на хемосорбционную активность поглотителей аммиака и сероводорода.
2. Пояснить, что понимается под показателем «площадь поверхности микропор $S_{ми}$ », ведь согласно Теории объемного заполнения микропор для таких адсорбентов физически адекватной характеристикой является «удельный объем микропор».
3. Из текста диссертации (стр. 42) не понятно, как определяли структурно-энергетические характеристики микропор и мезопор, распределение пор по размерам, использованных углеродных адсорбентов. Правильно ли, что на рисунках 5.14-5.19 графически представлены

зависимости распределения объема пор по размерам, а не просто зависимости объема пор по размерам. Почему на этих рисунках практически отсутствуют мезопоры?

4. Стр.75. Желательно пояснить, почему увеличение активной формы серноокислой меди выше 13-14% приводит к падению хемосорбционной динамической активности по аммиаку и сероводороду (рис.4.8). Как это связано с данными инструментальных методов?

5. Стр.103. Желательно пояснить по какой причине средний размер кристаллитов активной добавки растет с ростом объема макропор активированного угля (рис. 5.24). Желательно указать интервал ошибок.

6. Почему увеличение объема микропор в активном угле способствует образованию активной серноокислой меди на угольной основе в виде кристаллитов малого размера (0,15-6,78 мкм)?

7. Стр. 104. Пояснить, почему среднего размера кристаллитов активной добавки растет с ростом объема мезопор (рис. 5.25) и падает с ростом объема микропор (рис. 5.26) активированного угля.

8. Стр. 122. Пояснить, почему увеличение суммарного объема пор, объема мезо- и макропор имеет отрицательное влияние на динамическую активность поглотителя.

Сделанные замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной работы Цукановой Анжелики Николаевны.

Заключение

Диссертационная работа Цукановой Анжелики Николаевны на тему «Физико-химическое обоснование и разработка усовершенствованной технологии получения углеродного химического поглотителя аммиака и сероводорода» представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой изложены научно-обоснованные технологические решения по усовершенствованию промышленного производства поглотителя, что является важным для развития промышленности сорбционных материалов и создания новых индивидуальных и коллективных средств защиты.

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют формуле специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ: технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты (п. 1), способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты (п. 4), свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами (п. 6).

Диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., а также отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» и Критериям, которым должны отвечать диссертации на соискание ученых степеней, утвержденным «Порядком присуждения ученых степеней в ПНИПУ», утв. ректором ПНИПУ от 09 декабря 2021 г., а автор диссертации Цуканова Анжелика Николаевна достойна присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,

Специальность 1.4.4 - физическая химия, профессор, заведующий

Лабораторией сорбционных процессов им. М.М. Дубинина Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

А.

_____ Фомкин Анатолий Алексеевич

Почтовый адрес: 119071 Москва, Россия, Ленинский проспект 31, корп. 4.

Телефон: 8 (495) 952-5681

Электронная почта: fomkinaa@mail.ru

« *22* » *мая* _____ 2023 г.

Я, Фомкин Анатолий Алексеевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Цукановой Анжелики Николаевны и их дальнейшую обработку.

Подпись Фомкина Анатолия Алексеевича «Заверяю»:

Заместитель директора ИФХЭ РАН
по научной работе
кандидат физико-математических наук

Р.Х. Залавутдинов

« *22* » *мая* _____ 2023 г.

