

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Самонина Вячеслава Викторовича, доктора технических наук, профессора, заведующего кафедрой химии и технологии материалов и изделий сорбционной техники ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» 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

Диссертационная работа Цукановой Анжелики Николаевны посвящена разработке рекомендаций по усовершенствованию технологии промышленного получения углеродного химического поглотителя аммиака и сероводорода, который применяется в составе средств индивидуальной и коллективной защиты органов дыхания. Рекомендации разработаны на основании комплексного анализа факторов, оказывающих влияние на свойства поглотителя. Актуальность темы исследования не вызывает сомнений, поскольку в настоящее время имеет место высокий спрос на эффективные средства защиты в связи с высокими темпами развития химической и сельскохозяйственной отраслей промышленности.

Цель и задачи исследования

Цель работы, заключающаяся в физико-химическом обосновании и разработке усовершенствованной технологии получения углеродного химического поглотителя аммиака и сероводорода с улучшенными сорбционными характеристиками, в результате проведенных исследований достигнута путем решения сформулированных задач.

Научная новизна исследования

Научная новизна заключается в следующем.

Во-первых, в результате исследований определено влияние сырьевых компонентов, используемых в производстве гранулированных активированных углей, как на свойства самих активированных углей, так и на свойства химических поглотителей на их основе.

Во-вторых, установлена взаимосвязь параметров пористой структуры активированного угля-основы и свойств химического поглотителя. Показано, что повышение доли микропор, уменьшение доли мезо- и макропор в угольной основе способствует повышению защитных характеристик химического поглотителя.

В-третьих, в работе впервые показано влияние ультразвуковой обработки пропиточного раствора сульфата меди (II) на форму и размер кристаллитов активной химической добавки, нанесенной на поверхность угольной основы, и на защитные характеристики поглотителя. Определен оптимальный интервал содержания активной формы сернокислой меди, который обеспечивает наиболее высокий уровень защитных свойств поглотителя по аммиаку и сероводороду.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость исследования является ценной, поскольку в области сорбционной промышленности и техники вопрос взаимосвязи между свойствами угольной основы, химического поглотителя и технологическими параметрами его промышленного получения является малоизученным.

Не меньшую ценность представляет практическая значимость работы, поскольку результаты проведенных исследований легли в основу исходных данных для проектирования новой технологической линии производства химического поглотителя на АО «Сорбент» (г. Пермь). Реализация проекта позволит предприятию получать эффективный поглотитель, при этом снизить его себестоимость благодаря сокращению расхода энергоресурсов и потерь сырья и полупродуктов по технологическим стадиям.

Основное содержание диссертационной работы

Во введении диссертационной работы приведено обоснование 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.

В первом разделе изложены основные сведения о химических поглотителях, о свойствах активированных углей, представлены кинетика и динамика сорбционных процессов. Также в разделе представлены сведения о химическом поглотителе аммиака и сероводорода, различных вариациях его получения и описан технологический процесс промышленного производства поглотителя. Анализ литературных данных позволил установить основные факторы, которые влияют на свойства поглотителя и воспроизводимость его свойств, и определить направления исследования.

Во втором разделе описаны объекты и методы исследований, оборудование, используемое для проведения исследований. Для определения свойств пропиточного раствора сульфата меди (II) исследованы поверхностное натяжение растворов, краевой угол смачивания гранул активированного угля раствором, кинетика кристаллизации соли в растворе. Для оценки физико-механических и сорбционных характеристик активированных углей и химических поглотителей применяли стандартные методы испытаний. Для оценки параметров пористой структуры сорбентов применяли современное аналитическое оборудование. Исследование поверхности гранул химического поглотителя проводили методом сканирующей электронной микроскопии.

В третьем разделе представлен корреляционный анализ данных серийного производства химического поглотителя аммиака и сероводорода на АО «Сорбент», который позволил дать оценку эффективности существующей технологии. В результате анализа определено влияние сырьевых компонентов, используемых в производстве угольной основы, пористой структуры основы и технологических параметров на свойства химического поглотителя.

Установлено, что количество каменноугольной смолы в составе композиционного связующего влияет на пористую структуру активированного угля-основы поглотителя. В результате увеличения ее содержания происходит увеличение суммарного объема пор и доли макропор в активированном угле, и напротив, уменьшение объема микропор.

Пористая структура угольной основы в свою очередь имеет влияние на свойства химического поглотителя. С увеличением объема микропор угольной основы и удельной площади поверхности, определяемой по методу БЭТ, при одновременном уменьшении объема мезо- и макропор, защитные свойства поглотителя по аммиаку возрастают.

В работе определено влияние технологических параметров промышленного изготовления поглотителя и сырья, используемого в производстве активированных углей, на свойства поглотителя. В результате увеличения доли каменноугольной смолы в составе композиционного связующего (лесохимическая смола + каменноугольная смола), используемого для изготовления гранулированных активированных углей, происходит снижение защитных характеристик поглотителя по аммиаку и сероводороду.

Кроме того, фактором, снижающим защитные свойства поглотителя, является высокая температура контакта пропитанного полупродукта в процессе его сушки с дымовыми газами, образующимися при сжигании природного газа в топке печи. Это приводит к кристаллизации активной добавки на поверхности угольной основы и частичному восстановлению двухвалентной меди до одновалентной.

Результаты корреляционного анализа позволили автору определить основные направления дальнейших исследований.

В четвертом разделе диссертационной работы представлены результаты исследования влияния способа получения пропиточного раствора сульфата меди (II) на свойства химического поглотителя – традиционного термического способа, ультразвукового и с введением поверхностно-активных веществ, изучен процесс кристаллизации соли из растворов. Установлено, что воздействие ультразвуковых колебаний на пропиточный раствор способствует нанесению сернокислой меди на угольную основу в виде мелких кристаллитов, вследствие чего повышается

уровень защитных характеристик поглотителя по аммиаку и сероводороду благодаря увеличению поверхности контакта активной химической добавки с газовой фазой. Введение в раствор поверхностно-активных веществ положительно влияет на распределение активной добавки по поверхности угольной основы благодаря снижению поверхностного натяжения раствора и уменьшению краевого угла смачивания гранул активированного угля.

В пятом разделе представлены результаты оценки влияния физико-химических параметров угольной основы на свойства поглотителя. Для этого проведено исследование свойств гранулированных активированных углей, полученных в одинаковых условиях с использованием в качестве связующего 100 % каменноугольной смолы при различном соотношении пыли каменного угля и полукокса. Показан отрицательный эффект использования каменноугольной смолы на смачиваемость активированного угля.

В разделе показано, что свойства поглотителя зависят не только от нормируемых технических характеристик активированного угля-основы, таких как суммарный объем пор по воде, динамическая активность по бензолу и хлорэтилу, но и от параметров пористой структуры. Повышению защитных характеристик поглотителя способствует увеличение площади поверхности и объема микропор активированного угля-основы с одновременным снижением суммарного объема пор, объема мезо- и макропор. Оптимальная пористая структура является характерной для активированного угля, полученного с использованием каменноугольной смолы в качестве связующего и пыли каменного угля без внесения полукокса: площадь поверхности по методу БЭТ – не менее 993 ± 55 м²/г, площадь поверхности микропор – не менее 1308 ± 36 м²/г, объем микропор – не менее $0,47 \pm 0,02$ см³/г, объем мезопор – не более $0,05 \pm 0,01$ см³/г, объем макропор – не более $0,30 \pm 0,02$ см³/г.

Кроме того, в работе показано, что защитные свойства поглотителя по аммиаку и сероводороду зависят также и от размера кристаллитов активной добавки на поверхности: с уменьшением среднего размера кристаллитов динамическая активность поглотителя увеличивается. Формирование кристаллитов

меньшего размера происходит при увеличении доли микропор в активированном угле-основе и, соответственно, при уменьшении объема мезопор и макропор.

В шестом разделе работы представлены предложения по усовершенствованию основных стадий технологического процесса производства химического поглотителя аммиака и сероводорода. Усовершенствованная технология предполагает использование ультразвукового химического реактора для приготовления пропиточного раствора сульфата меди и проведение процесса пропитки в смесителе вибрационного типа, вылеживание пропитанного активированного угля в камере вылеживания с поддержанием оптимальной температуры для равномерного распределения пропиточного раствора в порах угольной основы, термообработку пропитанного активированного угля в конвективной барабанной или вибрационной сушилке.

Выводы, представленные в диссертационной работе, являются обоснованными, соответствуют поставленным задачам и в полной мере отражают ключевые результаты проведенных исследований.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, их достоверность и новизна подтверждаются применением всестороннего комплексного подхода в анализе данных и результатов исследований, полнотой теоретических и практических исследований, их положительной оценкой на научных конференциях и публикацией результатов в ведущих научных журналах.

Результаты диссертационной работы апробированы на всероссийских и международных научных конференциях и симпозиумах, материалы конференций опубликованы в соответствующих сборниках. Материалы диссертационной работы опубликованы в 6 научных трудах, в том числе 2 – в изданиях, индексируемых в международных базах цитирования Web of Science, Scopus и Chemical Abstracts Service, 3 – в ведущих рецензируемых изданиях, 1 – в монографии.

Теоретические положения диссертационной работы и результаты исследований используются в учебном процессе кафедры химических технологий для обучения студентов магистратуры по направлению подготовки 18.04.01

«Химическая технология» в рамках программы «Химическая технология неорганических веществ и материалов».

Замечания по диссертационной работе

1. Автор произвел определение размера частиц модификатора в растворе, получаемом различными методами. В частности, при приготовлении растворов, один из современных и перспективных приемов заключается в использовании УЗ воздействия. В работе использовались характеристики - частота 22 кГц и интенсивность 3,5 Вт/см². Несомненно, что применение УЗ воздействия с другими параметрами излучения дало бы иные результаты, возможно, более высокого уровня.
2. При разработке метода нанесения активной добавки на поверхность носителя автор справедливо говорит об изменении поверхностного натяжения раствора и угла смачивания раствором поверхности носителя. При этом внимание уделяется только параметрам раствора и их направленному варьированию. Однако, при пропитке пористых носителей различными добавками, большое значение имеет природа поверхности материала, которую можно направленно изменять. Классический пример БАУ-А и БАУ-Б. Вероятно, в процессе работы надо было изучить химические свойства поверхности, для начала, например, простейшим методом потенциометрического титрования, и определиться с возможностью ее варьирования с целью изменения и улучшения характеристик ХП.
3. В работе говорится о равномерности распределения активной добавки по поверхности гранулы. Приводятся микрофотографии для образцов, полученных с использованием различных растворов. При этом явно имеется в виду внешняя поверхность. Но, при пропитке пористых материалов большое значение имеет вязкость пропиточных растворов. В работе автор использовал различные приемы получения растворов от применения различных ПАВ до УЗ воздействия, что по результатам его исследований приводит к образованию в растворе агрегатов различных форм и размеров. Также это влияет на параметры получаемых ХП. Но, проникновение

активной добавки в составе раствора в пористую структуру явно связано с изменением вязкости растворов, приготовленных и применением различных методик. Эту составляющую процесса надо было изучить, как и ее вклад в формирование материалов, обладающих различными характеристиками.

4. В методиках исследования у автора путаница (с. 43 диссертации). Термину «адсорбционная емкость» у автора соответствует в одном случае обозначение W_s , а в другом W_o . Судя по описанию методики с использованием эксикатора в котором содержится бензол, определяется предельный объем сорбционного пространства W_s , который представляет собой сумму объемов микро- и мезопор. В то же время, приведенная формула (6) содержит в себе параметр W_o , хотя расчет явно свидетельствует об определении W_s .
5. ГОСТ 17218—71 УГЛИ АКТИВНЫЕ. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕНИ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ ПО БЕНЗОЛУ И СУММАРНОГО ОБЪЕМА ПОР ПО ВОДЕ не предназначен для определения объема микропор. Оппонент согласен, что на данном приборе при концентрации бензола в ГВС 54 мг/л (что составляет $P/P_s=0,17$ при котором происходит заполнение микропор и начинается капиллярная конденсация) можно определить величину W_o , которая представляет собой сумму объемов микропор ($V_{ми}$) и величины адсорбции на поверхности мезопор, $S_{ме}$ (величина, например, обозначаемая, как $a_{п}$). Объем микропор при этом определяют, как разность $W_o - a_{п}$. $S_{ме}$ можно определить, например, классическим методом А.В.Киселева. Таким образом, например, на рис. 5.2 у автора параметр W_o на самом деле W_s , а $V_{ми}$, это W_o .
6. Непонятно, чем отличаются площадь поверхности по БЭТ и площадь поверхности микропор. Что такое удельная площадь поверхности по методу БЭТ понятно, а как определялась удельная площадь поверхности микропор $S_{ми}$ неясно. У автора ни в методиках исследования, ни в обсуждении результатов это не указано. Приведено, только, что определение проводилось с использованием автоматического анализатора сорбции газов NOVA 1200e фирмы Quantachrome и программного обеспечения NovaWin. В то же время

разница в 30 %, что немало (соответственно, не менее 993 ± 55 м²/г и не менее 1308 ± 36 м²/г).

Указанные 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 завершённую научно-квалификационную работу, в которой изложены научно-обоснованные технологические решения по усовершенствованию промышленного производства поглотителя, что является важным для развития сорбционной промышленности.

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 критериям, которым должны отвечать диссертации на соискание ученых степеней в соответствии с «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 технических наук

специальность: 05.17.10 Технология специальных продуктов

профессор, заведующий кафедрой химии и технологии материалов и изделий
сорбционной техники ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический университет)»

Самонин Вячеслав Викторович

Почтовый адрес: 190013, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 26

Телефон: 8 (812) 494-93-95

Электронная почта: samonin@lti-gti.ru

« 24 » мая 2023 г.

Я, Самонин Вячеслав Викторович, даю согласие на включение своих
персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Цукановой
Анжелики Николаевны, и их дальнейшую обработку.

Подпись _____
Начальник _____

sofo

