

Отзыв

официального оппонента на диссертацию **Ву Ким Лонга**
на тему: «**Рециклинг отходов производства изделий авиационной техники на
базе ПКМ с целью регенерации углеродных волокон и получения активных
углей**»

по специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ,
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Актуальность данного исследования несомненна, так как оно посвящено разработке методов утилизации полимерных композиционных материалов (ПКМ) с целью получить сорбенты высокого качества.

Основной путь решения проблемы утилизации ПКМ – это их вторичная переработка, поскольку она позволяет не только снизить количество накопленных отходов, но и получить полезные продукты для различных отраслей промышленности и при этом не происходит повторного загрязнения окружающей среды. В качестве сырья для производства активированных углей применяются различные углеродсодержащие материалы, при этом качество получаемых сорбентов возрастает с повышением степени упорядоченности текстурных характеристик сырья и его химического состава. Поэтому ПКМ являются вполне пригодным и перспективным сырьем для получения активированных углей.

В настоящее время проблема утилизации отходов производства ПКМ, образующихся на российских авиационных предприятиях, разработана весьма скромно, что обуславливает необходимость её более глубокого исследования. Особую сложность представляет собой утилизация полимерных композиционных материалов, армированных непрерывными волокнистыми наполнителями, как из-за их высоких прочностных характеристик, так и из-за проблем вторичного использования утилизированных отходов.

Целью работы является технологическое обоснование рециклинга отходов производства изделий авиационной техники на базе ПКМ, ориентированное на регенерацию углеродных волокон и получение активных углей.

Рециклинг является важным условием рационального природопользования, так как уменьшает количество сырья, необходимого для производства: его частично или полностью заменяет переработанный мусор. В связи с массовым выводом из эксплуатации воздушной авиатехники, построенной еще по советским проектам, и ее заменой на малошумные и более экономичные модели, в ближайшие годы авиапарк России будет активно обновляться, а значит будущее сферы утилизации воздушного флота весьма перспективно.

Изготовление углеродных сорбентов в процессе переработки отходов конструкционных углепластиков и органопластиков, образующихся в результате утилизации воздушного флота, позволит решить проблему их использования, а также значительно расширить разнообразие сорбционных материалов для технологических и экологических целей. Интерес исследователей к проблеме объясняется возможностями приготовления на этой основе углеродных сорбентов высокой чистоты, низкой зольности и регулярной управляемой структуры.

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, вполне обоснованы.

Достоверность и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, обеспечивается использованием аттестованных измерительных средств и известных апробированных методик, а также современных аналитических методов исследования: термографии, низкотемпературной адсорбции азота, спектроскопии комбинационного рассеяния, газовой хроматографии и др.

Основные положения диссертации многократно докладывались на международных и российских конференциях различного уровня.

Научная новизна и наиболее существенные результаты работы состоят в следующем:

В работе впервые с использованием образцов отходов ПКМ, предоставленных ВИАМ:

– разработаны основы технологии гранулированных активных углей на базе отходов ПКМ методом химической активации с КОН;

– установлен характер и выявлены закономерности влияния на выход и технические характеристики целевого продукта условий пропитки сырья раствором КОН и с использованием метода математического планирования эксперимента – интенсивности нагревания сырьевых композиций, конечной температуры и длительности изотермической выдержки при ней получаемого активного угля;

– с привлечением метода низкотемпературной адсорбции азота выявлены закономерности трансформации пористой структуры целевых продуктов при переходе от их порошковой формы к гранулированной;

– обоснована возможность термической переработки отходов производства ПКМ с получением вторичных углеродных волокон, обеспечивающих повышение прочности получаемых гранулированных активных углей при их введении в количестве 1 % масс. в качестве армирующего материала в сырьевые композиции для их производства.

Практическая значимость

- обоснована принципиальная возможность использования отходов производства ПКМ-изделий авиационной техники в качестве сырья для получения методом химической активации активных углей высокого качества;
- показано, что полученные порошковые, гранулированные и армированные активные угли практически не имеют отличий в их поглотительной способности;
- обнаружена уникальная способность полученных активных углей к глубокому извлечению бензола и толуола из их водных растворов низкой концентрации;
- предложена аппаратурно-технологическая схема разработанной технологии и выполнено её ориентировочное технико-экономическое обоснование, свидетельствующее о целесообразности её практической реализации;
- путем сопоставительных исследований выявлена перспективность эффективного использования полученных активных углей в решении задач очистки и обезвреживания газовых и жидких сред от загрязняющих примесей.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Полученные в работе научные результаты и вытекающие из них выводы имеют важное теоретическое и практическое значение. Методы получения активированных углей из отходов конструкционных углепластиков и органопластиков могут быть рекомендованы к использованию организациям, производящим углеродные адсорбенты. Основы технологии, разработанные автором диссертации, могут быть использованы для переработки ПКМ другого состава.

Оценка содержания диссертации, ее завершенности

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 163 страницах машинописного текста, содержит 42 таблицы, 60 рисунков. Список литературы включает 206 источников, в том числе 136 зарубежных.

Во введении обоснована актуальность темы, степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы, методология и методы исследования, а также приведены положения, выносимые на защиту, отражен личный вклад автора в работу, указаны апробация результатов, публикации, объем и структура диссертации.

Глава 1 (Аналитический обзор) посвящена обзору литературы по теме диссертации, который включает анализ сведений о синтетических полимерных композиционных материалах (ПКМ), которые используются для производства

авиационных изделий и состоянии их использования, анализ зарубежных методов утилизации ПКМ, способы утилизации ПКМ с получением активированных углей. Согласно выводу автора, наиболее перспективными способами их утилизации являются термические, основанные на сжигании и низкотемпературном пиролизе с получением углеродных сорбционно активных материалов. Поскольку в своем большинстве пластики содержат большое количество углерода, особое внимание исследователи уделяют использованию их отходов для получения ценных активных углей. Выполнен обзор рынка углеродных волокон. Оценены возможности российского рынка углеволокна для производства активных углей из отходов.

Помимо главы 1, цитирование литературных источников приводится в других главах при обсуждении результатов.

Глава 2 (Методическая часть) содержит характеристики объектов исследования, методики экспериментов и анализов. В качестве сырья использованы образцы углепластиков и органопластиков, предоставленные Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (ВИАМ)».

В главе 3 (Разработка основ технологии рециклинга отходов ПКМ с целью регенерации углеродных волокон и получения активных углей) представлены результаты исследования сырья, рациональные условия реализации процессов его пиролиза и активации, оценки возможных направлений совершенствования качества получаемых активных углей.

В разделе 3.1 приведены результаты термогравиметрического анализа угле- и органопластиков в атмосферах азота и воздуха, на основании которых оценены рациональные области термического воздействия на них при пиролизе (нагревание до температур не менее 700 °С). В разделе 3.2 представлены и обсуждены результаты оценки выхода и адсорбционно-структурных показателей целевых продуктов термической переработки отходов в среде азота и воздуха. Раздел 3.3 содержит обоснование рациональных условий химической активации органопластика, как наиболее эффективного приёма получения активных углей. Для этого использован метод планирования эксперимента процесса пиролиза, экспериментально обоснованы оптимальное отношение пропитки сырья 40 %-ным раствором КОН, интенсивность нагревания до 700 °С и длительность выдерживания при этой температуре, оценены технические характеристики отмытых и высушенных адсорбентов. В этом же разделе освещены вопросы формования сырьевых композиций на базе органопластика и КОН с использованием каменноугольной смолы для получения гранулированного активного угля. Гранулированный активный уголь сохраняет пористую структуру порошкового, приобретает

мезопористость за счет пиролиза смолы и имеет прочность при истирании не менее 56 %.

Раздел 3.4 характеризует побочные продукты пиролиза: конденсата и неконденсируемых при комнатной температуре газов. Составлен материальный баланс химической активации при получении активного угля в оптимальных условиях, оценен состав неконденсирующихся газов процессов активации.

В разделе 3.5 рассмотрены аспекты прикладного использования продуктов разработанной технологии. Получены кинетические кривые и изотермы адсорбции н-бутанола из воздуха на экспериментальном гранулированном образце из органопластика и промышленном угле AP-A. Показаны преимущества экспериментального образца. Приведены результаты очистки сточной воды АО «Москокс», удаления пленки дизельного топлива с поверхности воды. На основе экспериментальных данных сделан вывод, что полученные адсорбенты могут в виде порошков применяться для очистки поверхности водоёмов от разливов нефтепродуктов, конкурируя с промышленными активными углями и другими средствами их фиксации. Исследована адсорбционная способность полученных активированных углей по ацетону и фенолу из жидких сред. Обнаружена уникальная способность полученных активных углей к глубокому извлечению бензола и толуола из их водных растворов низкой концентрации. На основании этих результатов была подана заявка и получен патент РФ на изобретение.

В разделе 3.6 исследованы способы повышения прочности полученных гранулированных активных углей введением армирующих вторичных углеродных волокон. Показана возможность термической переработки отходов производства ПКМ с получением вторичных углеродных волокон, обеспечивающих повышение прочности получаемых гранулированных активных углей путем их введения в количестве 1 % масс. в качестве армирующего материала в сырьевые композиции для их производства.

Глава 4 (К технико-экономической оценке разработанной технологии)

В главе 4 представлена аппаратно-технологическая схема предлагаемой переработки отходов органопластиков на гранулированные активные угли и выполнена ориентировочная технико-экономической оценка разработанной технологии.

Выводы содержат заключение по проведенной работе.

В автореферате диссертации отражены основные результаты, полученные в работе. По теме диссертации опубликовано 13 печатных работ, включая патент на изобретение, из них 4 статьи в рецензируемых изданиях, в том числе 1 статья в издании, индексируемом в международной базе данных Scopus. Имеющиеся публикации, а также участие в международных и всероссийских

конференциях указывают на достаточную апробацию материалов диссертационной работы.

Замечания и вопросы по работе:

1. Выводы недостаточно конкретны.
2. Пункты новизны, касающиеся наличия кислородсодержащих групп на поверхности полученного активированного угля («с привлечением спектроскопии комбинационного рассеяния на поверхности полученного активного угля выявлено наличие кислородсодержащих групп, потенциально свидетельствующее о способности этого материала к извлечению ионов тяжелых металлов») и равновесных и кинетических характеристик («определены кинетические и равновесные характеристики полученных адсорбентов в процессах рекуперации паров летучих растворителей (на примере извлечения н-бутанола из смесей его паров с воздухом), сопоставленные с таковыми активного угля марки AP-A; выявлены закономерности и особенности поглощения ими органических примесей из многокомпонентных сточных вод (на примере обработки стоков с территории коксохимического производства ОАО «Москокс») – это характеристики полученных продуктов, и новизной не являются.
3. С. 76, рис. 30. На схеме проточный адсорбер (п. 12) с весами Мак Бена не снабжен термостатом. Вопрос: опыты по кинетике проводились не в изотермическом режиме? Какова была предварительная подготовка адсорбента перед адсорбционными измерениями? Какова ошибка эксперимента?
4. При описании методики экспериментов не приведена формула для расчета степени очистки сточной воды с использованием экспериментальных образцов. Нет сравнительных данных. Почему происходит снижение степени очистки после 10 мин контакта с активным углем (С. 115, рис. 48)?
5. Не указана величина ошибки эксперимента при определении объемов сорбирующих пор по бензолу и другим адсорбтивам.
6. С. 104, в табл. 27 приводятся результаты, полученные с использованием метода низкотемпературной адсорбции азота на установке производства фирмы Micromeritics (США). В таблице приведен средний диаметр пор и нет размеров микропор. Они приведены на рис. 42 и 43, но не указаны в табл. 27 вместе с основными характеристиками пористой структуры адсорбентов на основе органопластиков. Нет значения характеристической энергии адсорбции на образцах. Информация получена, но полностью не обработана. Почему для расчета предельного объема микропор использовали уравнение Дубина-Астахова? Что такое удельная поверхность микропор, как ее определяли?

7. С. 117, табл 35. Удаление пленки дизельного топлива с поверхности воды. В табл. 35 приведены величины «Способность фиксации ДТ», «Степень фиксации, %», «Поглотительная емкость по ДТ»? Как рассчитывали эти величины, не ясно. Почему с ростом дозы угля поглотительная способность падает? Показатели эффективности фиксации дизельного топлива активным углём АУ-О2-Опт в табл. 35 приведены за какое время?

8. П. 3.5.4. Регенерация. Почему выбраны условия регенерации: 120°C и 6-10 мин нагрева. Как контролировали окончание регенерации?

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы.

Диссертация Ву Ким Лонга написана хорошим литературным языком и практически не содержит опечаток.

По тематике, методам исследования, научным положениям диссертация Ву Ким Лонга соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.01 Технология неорганических веществ, в части формулы специальности «Производственные процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты» и области исследований «Способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты».

Диссертация Ву Ким Лонга представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные технологические решения переработки отходов полимерных композиционных материалов для получения активированных углей, имеющие существенное значение для экономики страны.

Представленная диссертация по актуальности, новизне и практической значимости соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями и дополнениями) и Положения о порядке присуждения ученых степеней в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, **Ву Ким Лонг** заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент,
доктор химических наук (05.17.01
Технология неорганических веществ), профессор,
профессор кафедры технологии неорганических веществ и
электрохимических процессов
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева»



Алехина Марина Борисовна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет им.
Д.И. Менделеева» РФ, 125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.
Тел. (495) 4955062, доб. 5087. E-mail: mbalekhina@yandex.ru

Подпись М.Б. Алехиной заверяю:

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-
технологический университет им. Д.И. Менделеева»



Калинина Нина Константиновна