

## **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

**д.т.н., профессора Самонина Вячеслава Викторовича**

**на диссертационную работу Ву Ким Лонг «РЕЦИКЛИНГ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ НА БАЗЕ ПКМ С ЦЕЛЬЮ РЕГЕНЕРАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН И ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 «Технология неорганических веществ»**

### **Актуальность темы исследования.**

В настоящее время борьба с отходами вышла на новый уровень, как вследствие увеличения масштаба отходов и их разнообразия, так и в плане повышения требований к их переработке. С этих позиций целью переработки отходов является их целевое назначение, позволяющее, в свою очередь, использовать конечные продукты переработки не только в промышленных целях (чаще всего в качестве наполнителя строительных материалов), но и для экологических целей. Одним из таких продуктов является активированный уголь, материал, позволяющий проводить высокоэффективную очистку газовых и жидких сред от широкого спектра загрязняющих компонентов различного химического состава. Причем, глубина очистки с применением активных углей, как правило, при правильной организации технологического процесса очистки, достигает норм ПДК (предельно допустимых концентраций), в том числе для высокотоксичных соединений. В качестве сырьевых материалов для производства активных углей как правило применяются углеродсодержащие органические материалы. Причем, качество получаемых активных углей возрастает с повышением степени упорядоченности химического строения и текстуры сырья. В наибольшей степени таким требованиям соответствуют полимерные органические материалы. Поэтому, тема диссертационной работы, связанная с переработкой полимерных композиционных материалов (ПКМ) с целью получения активных углей несомненно актуальна.

### **Содержание диссертации, ее завершенность.**

Анализ объема и структуры диссертации показывает, что это достаточно представительная и объемная работа. Она изложена на 163 страницах, состоит из введения, 4-х глав, выводов и списка литературы, содержит 42 таблицы и 60 рисунков, что характеризует ее как исследование, в котором хорошо проработан эксперимент с получением большого количества результатов (102 иллюстрационных единицы). Список литературы включает 206 источников, в том числе 136 зарубежных. Это достаточно немало, и свидетельствует о качественно выполненном анализе

научно-технической литературы, что позволяет автору на данной базе квалифицированно подойти к выполнению диссертационной работы.

### **Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций**

Результаты выполненных исследований достаточно масштабно апробированы. Материалы доложены и обсуждены на 8 всероссийских и международных научных конференциях в течение 2017 – 2019 годов.

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, что позволяет представить данную работу в качестве квалификационной на степень кандидата наук.

### **Значимость для науки и практики полученных автором результатов.**

Исследование возможности применения полученных сорбентов для очистки сточных вод на примере вод коксохимических производств показало способность данных образцов к очистке данных объектов. Также с положительной стороны проявили себя полученные материалы в процессах удаления пленки нефти с поверхности воды, что объяснимо тем, что образцы обладают развитой крупной пористостью. Наряду с этим показана возможность очистки водных сред от широкого ряда органических соединений и катионов тяжелых металлов.

С положительной стороны характеризует работу выполненная технико-экономическая оценка разрабатываемого процесса и материала.

### **Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации**

Основы технологии получения активных углей из отходов, разработанные в данной диссертации, предполагают возможность использования данного подхода для переработки полимерных отходов различной, в том числе, многокомпонентной рецептуры. Данный прием может применяться в технологии углеродных адсорбентов и несомненно, что такое технологическое решение вполне может иметь право на применение для решения данной проблемы, связанной с использованием углеродсодержащих неорганических отходов для получения активных углей.

### **Содержание диссертации, ее завершенность.**

Оценка структуры диссертации и ее основного содержания позволяет сделать следующее заключение.

Последовательность решения задач работы и ее основные направления полностью соответствует современным представлениям о проведении квалифицированных научно-исследовательских работ. В частности, в данной

квалификационной работе данная цепочка представляет собой литературный анализ состояния вопроса – термографическое исследование сырья для определения оптимальных параметров разрабатываемого технологического процесса – определение параметров процесса термообработки сырья с применением метода химической активации с использованием гидроксида калия - разработка технологии производства гранулированных активных углей методом химической активации с упрочнением гранул армированием углеродными волокнами – определение основных характеристик полученных активных углей – составление материального баланса разработанного процесса – разработка технологической схемы производства гранулированных активных углей – технико-экономическое обоснование разработанной технологии.

В частности, термографическое исследование отходов полимерной промышленности на первом этапе работы дало возможность определить оптимальные параметры процессов получения из данного сырья углеродных адсорбентов в выбранных интервалах температурного воздействия.

Выбор приема химической активации для переработки углеродсодержащего органического сырья следует признать перспективным. Данное направление, впервые исследованное за рубежом, в дальнейшем подверглось скрупулезному анализу в нашей стране, в частности в работах Т.Г.Плаченова, проведенных в Ленинградском технологическом институте имени Ленсовета в середине прошлого века. Проведенные работы, к сожалению, не получили достаточного освещения в научной литературе, в силу определенных ограничений. Однако, несомненно, что прием химической активации имеет большие перспективы, однако, с несколько другим подходом, который предполагает более высокую эффективность воздействия химической добавки на углеродное сырье, что позволит обеспечить высокую экологичность и технологичность данного подхода. Применение в качестве химической добавки гидроксида калия вполне правильно и обоснованно. В процессе высокотемпературного взаимодействия химической добавки на выделяющийся в процессе пиролиза углерод, как было показано в ряде работ, в том числе оппонента, происходит внедрение атомов калия, образующихся в процессе восстановления гидроксида, в межплоскостное пространство графитоподобного микрокристаллического углерода. При этом при дальнейшей, например, водной обработке, интеркалированные компоненты удаляются из межплоскостного пространства с освобождением объемов, которые представляют собой микропоры. При этом калий является по этому показателю наиболее предпочтительным компонентом для развития объема микропор с высокими значениями характеристической энергии адсорбции.

Прием упрочнения гранул получаемого активного угля введением в сырьевую композицию для их производства вторичных углеродных волокон, полученных термической переработкой отходов органопластиков, в качестве

армирующих компонентов не является традиционно применяемым для данной цели. Однако, такое технологическое решение интересно, и, при определенном технологическом и экономическом обосновании вполне может быть жизнеспособным.

Более скрупулезный анализ работы позволяет заметить следующее.

Углепластики и органопластики, как отходы для получения сорбирующих материалов были предоставлены ФГУП «ВИАМ», что с положительной стороны характеризует работу и отражает практическую заинтересованность в ее результатах промышленных структур. Конструкция лабораторной установки, использованной для получения активного угля путем пиролиза (карбонизации) и активации по классической схеме вполне понятна. Методики комплексного исследования полученных материалов адекватны заявленной в работе теме.

Большой интерес представляет характеристика активированных углей, полученных при пропитке органопластика гидроксидом калия. Полученный в оптимальных условиях образец (№4, табл.22), характеризуется достаточно немалым объемом сорбирующих пор (вероятно, это предельный объем сорбционного пространства, являющийся суммой объема микро- и мезопор и определенный эксикаторным методом), однако, не достигающим величин, характерных для лучших образцов мирового ассортимента, получаемых из различного сырья. Однако, несмотря на это, величины сорбции из водных сред красителя метиленового голубого и иода достаточно велики и сравнимы с лучшими образцами мировых углей. Например, сорбционная способность полученного угля по иоду практически идентична аналогичной характеристике угля Fitrasorb TL-830, а по метиленовому голубому значительно, практически в два раза, превышает данный показатель, что удивительно. При этом объем сорбирующих пор для разработанного угля превышает объем пор угля Fitrasorb TL-830 только примерно на 25 %. Очень жаль, что диссертант не приводит в таблице значения объема микропор и удельную поверхность полученных адсорбентов, что позволило бы провести более тщательное их сравнение с известными материалами.

С положительной стороны характеризует работу применение приема планирования эксперимента, что давно известно, однако, почему-то не используется подавляющим большинством исследователей.

Большой интерес представляет работа по получению формованных углей с применением каменноугольной смолы (КУС). Как показано автором, полученные угли характеризуются огромным суммарным объемом пор, и достаточно большим объемом микропор (до  $0,714 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Это отражается на удельной поверхности материала, которая высока и достигает  $2272 \text{ м}^2/\text{г}$ , что превышает аналогичные характеристики лучших промышленных углей.

Как уже отмечал оппонент, развитие объема пор в получаемых образцах огромно, и, даже, чрезмерно, что отражается на механической прочности адсорбентов, которая является очень низкой и не позволит использовать данные материалы в практических процессах очистки, тем более, в современных высокоинтенсивных процессах, связанных с использованием приема перемещения слоя адсорбента с режимами движущегося или кипящего слоя. Для таких современных активных углей требуется прочность до 90 %. Из полимерного сырья их вполне возможно получать. По всей видимости, следовало бы уменьшить обгар в процессе получения адсорбентов с понижением пористости материалов и повышением их прочности. Или, использовать иные технологические приемы.

**Автореферат диссертации** достаточно полно отражает достигнутые результаты.

Следует отметить, что работа имеет некоторые недостатки, что выражается в **замечаниях и рекомендациях**.

- Выводы по результатам работы выглядят недостаточно информативно, так как не содержат численных характеристик полученных результатов и поэтому не позволяют судить о выполненной работе без обращения к тексту диссертации.
- Считаю, что количество пунктов научной новизны чрезмерно. Причем, ряд из них вполне предсказуем. Например, пункт сформулированный, как «... 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 ...», вряд ли является новизной, так как на поверхности активного угля несомненно должны присутствовать кислородсодержащие группы, которые обнаруживаются с привлечением спектроскопии комбинационного рассеяния, что обуславливает способность данного активного угля к извлечению из водных растворов ионов тяжелых металлов за счет ионного обмена или по механизму комплексообразования. Иного просто быть не может. А, пункт «... 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») ...» конечно, нов, в том плане, что для данного, впервые полученного материала, никто не определял эти характеристики, так как с этим материалом никто не работал, но, вряд ли это является научной новизной, так этот прием широко применим для оценки активных

- углей, которые планируются для применения в процессах рекуперации летучих растворителей.
- Оценивая раздел «Практическая значимость», рецензент отмечает, что некоторые пункты скорее должны быть отнесены к научной новизне. Например, пункт «... показано, что полученные порошковые, гранулированные и армированные активные угли не имеют отличий в их поглотительной способности ...», явно нов, так как показано, что сорбционные характеристики материалов сохраняются при переходе от переходе от порошкообразной к гранулированной форме и армировании материала. Также должен быть отнесен к разделу «Научная новизна», с соответствующим объяснением механизма, пункт «... обнаружена уникальная способность полученных активных углей к глубокому извлечению бензола и толуола из их водных растворов низкой концентрации ...».
  - Таблица 22 и 23 дублируются рисунками 36 и 37, что вносит некоторое непонимание в то, каков же истинный объем экспериментального материала, отраженный иллюстрационным материалом.
  - Средний диаметр пор, приведенный в таблице 27 диссертации, ни о чем не говорит техническому работнику. Это явно не размер микропор. Каков же размер микропор в образце? Каков размер крупных пор? Какие поры обуславливают развитие огромной удельной поверхности материала, порядка 2200 м<sup>2</sup>/г? Какова характеристическая энергия адсорбции? Почему полностью не была обработана изотерма адсорбции и из нее не были извлечены эти параметры адсорбента?
  - Внедрение результатов исследования в практику для диссертации на ученую степень по техническим наукам желательно видеть более масштабным. Из того, что используется на практике, хотелось бы видеть документальное подтверждение.

При этом следует отметить, что приведенные выше замечания не носят принципиального характера и в целом не уменьшают значимость выполненной диссертационной работы. Автореферат и публикации соответствуют содержанию диссертации.

### **Квалификационная оценка диссертации**

Диссертация Ву Ким Лонг «РЕЦИКЛИНГ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ НА БАЗЕ ПКМ С ЦЕЛЬЮ РЕГЕНЕРАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН И ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 «Технология неорганических веществ» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, полностью соответствующую требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного

Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842. В работе на основании выполненных автором исследований изложены научно-обоснованные технологические решения по получению и применению активированных углей из отходов производства изделий авиационной техники на базе ПКМ, имеющие существенное значение для обеспечения экологической безопасности и развития промышленности.

На основании вышеизложенного считаю, что Ву Ким Лонг заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.07 «Технология неорганических веществ».

Официальный оппонент,  
Д.т.н., проф., заведующий кафедрой «Химии и технологии материалов и изделий сорбционной техники» Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)  
190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 26.  
Тел.: +7 (812) 494-93-95, Электронная почта: [samonin@lti-gti.ru](mailto:samonin@lti-gti.ru)  
Дата: 21.09.2020

Вячеслав Викторович Самонин

Подпись Самонина Вячеслава Викторовича  
Инициалы В.В.  
Начальник отдела

Ширеева Л.В.

Федеральный научный центр химической технологии  
ВНИИТ  
Институт химической технологии  
Санкт-Петербург