

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу

Зо Е Наинг на тему:

«ИСКОПАЕМЫЕ УГЛИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ МЬЯНМЫ КАЛЕЙВА И ТИДЖИТ, КАК ИСТОЧНИКИ СЫРЬЯ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ»,

представленной на соискание учёной степени доктора технических наук по специальности

2.6.7. Технология неорганических веществ

Актуальность темы диссертации

Активные угли (АУ) – высокопористые углеродные сорбенты - в настоящее время находят широкое применение для решения технологических задач, защиты объектов окружающей среды от различных органических экотоксикантов, в водоподготовке и др..

В промышленном масштабе АУ производят из ископаемого (каменные, бурые угли) и растительного (древесина березы, косточка, скорлупа кокоса и др.) сырья. Физико-химические и сорбционные свойства АУ зависят от целого ряда факторов, основными из которых являются свойства исходного сырья и условия проведения процессов карбонизации и активации.

Республика Мьянма обладает значительными ресурсами ископаемых углей, свойства которых недостаточно изучены и их используют в основном в качестве топлива. Республика не имеет собственного производства АУ.

Исследования Зо Е Наинг направлены на создание технологии производства АУ из ископаемых углей Мьянмы.

Разработка достаточно дешевых и эффективных сорбционных материалов является актуальной задачей, позволяющей расширить области использования ископаемых углей и решать экологические проблемы республики Мьянма.

Общая характеристика работы

Рецензируемая диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, библиографического списка использованной литературы, приложений. Работа изложена на 314 страницах машинописного текста, включающих 139 таблиц и 67 рисунков. Библиографический список представлен 306 наименованиями цитированных работ российских и зарубежных авторов.

Цель работы - разработка теоретических основ и научно обоснованных технологических решений, направленных на организацию производства активных углей на базе каменноугольных месторождений Мьянмы.

Для достижения поставленной цели соискателем были решены следующие основные задачи:

- проведен анализ научно-технической информации по способам термической переработки ископаемых углей с получением углеродных адсорбентов и использования активных углей в решении задач защиты биосферы.
- Изучены физико-химические и петрографические свойства, минералогический состав, термические характеристики ископаемых углей месторождений Калейва и Тиджит;
- Обоснованы условия проведения пиролиза ископаемого сырья, химической и парогазовой активации, исследованы структурно-адсорбционные свойства получаемых материалов, состав и свойства побочных продуктов и направления их использования.
- Определена эффективность использования полученных углеродных адсорбентов в решении природоохранных задач.
- Проведена технико-экономическая оценка производства активных углей на базе ископаемых углей обоих месторождений.

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

В первой главе (стр. 14-113) представлен обзор научно-технической информации по исследуемой проблеме, рассмотрены общие сведения об ископаемых углях, генезис, структура, химический и минералогический состав, а также подробно проанализированы свойства активных углей на каменноугольной основе, технологии получения и применения АУ. Большое внимание уделено теоретическим основам процесса адсорбции органических примесей из газовой фазы и из растворов на АУ.

В главе также рассмотрены основные экологические проблемы Мьянмы, которые могут быть решены с использованием углеродных сорбентов.

Во второй главе (стр. 114-127) описаны методы и методики проведения экспериментов по получению сорбционных материалов на основе ископаемых углей, исследований их физико-механических, сорбционных свойств и пористой структуры, а также представлены лабораторные экспериментальные установки.

В исследовании широко использованы методы физико-химического анализа и современное аналитическое оборудование: термический и хроматографический анализы, электронной микроскопии, t-метод для определения параметров пористой структуры по изотермам адсорбции азота и др.

Обработка экспериментальных данных проводилась с использованием программ Microsoft Office, MathCad.

В третьей главе (стр. 128 - 199) представлены основные результаты исследования процессов получения АУ из ископаемых углей Мьянмы. Глава состоит из 4 разделов.

Первый раздел содержит результаты петрографических и термогравиметрических исследований сырья, его состава и основных свойств. Проведенный термический анализ образцов позволил определить температурный интервал, при котором целесообразно проводить пиролиз ископаемых углей 650-850°C.

Во втором разделе представлены результаты исследования процессов пиролиза ископаемых углей двух месторождений Калейва и Тиджит на лабораторной, исследованы состав и свойства побочных продуктов пиролиза и возможные пути их вторичного использования.

Соискателем определены основные факторы, влияющие на выход продукта, формирование пористой структуры и сорбционных свойств пиролизатов: температура пиролиза, темп нагрева, время выдержки при конечной температуре. Оценку сорбционных свойств осуществляли по показателям, принятым в технология производства АУ: сорбционная активность по йоду, метиленовому голубому, парам воды, четыреххлористому углероду и бензолу. Варьируя параметры, обоснованы условия проведения процесса пиролиза ископаемых углей месторождения Калейва (температура нагрева 10 °C/мин до 750 °C и изотермическая выдержка в течение 60 мин) и Тиджит (температура нагрева 15 °C/мин до 800 °C и изотермическая выдержка в течение 60 мин).

Установлено, что пиролизаты ископаемых углей месторождения Тиджит в сравнении с ископаемыми углями месторождения Калейва обладают более развитой пористой структурой и сорбционной активностью и по сорбционным свойствам превосходят пиролизаты каменных углей российских месторождений Кузбасса и др. Однако следует отметить, что ископаемые угли Мьянмы содержат большую долю летучих, и выход основного продукта значительно ниже по сравнению с каменными углями месторождений РФ.

Полученные результаты позволили установить возможность использования исследуемых ископаемых углей для производства качественных АУ.

В третьем разделе главы представлены результаты исследования побочных продуктов пиролиза ископаемых углей: жидкой фазы и неконденсируемых газов, рассчитан материальный баланс процесса при выбранных оптимальных условиях. Хроматографическим методом установлен химический состав неконденсируемых газов, выделяющихся в области температур 400-750°C. Основными компонентами газов являются водород, метан и этилен, обладающие высокой теплотворной способностью, т.е.

они могут быть использованы в качестве топлива для поддержания температуры в печи пиролиза.

В четвертом разделе главы обсуждаются результаты исследования процессов парогазовой и химической активации полученных пиролизатов.

При парогазовой активации исследовано влияние температуры, темпа нагрева, время изотермической выдержки и удельного расхода водяного пара на формирование пористой структуры и сорбционных свойств полученных образцов АУ, установлены оптимальные параметры проведения процесса.

Показано, что при проведении процесса парогазовой активации в оптимальном режиме (пиролизаты месторождений Калейва: температура 850 °С, темп нагрева -15 °С/мин, время изотермической выдержки – 30 мин, и удельный расход водяного пара 10 г/г ; пиролизаты месторождений Тиджит: температура 900 °С, темп нагрева - 10 °С/мин, время изотермической выдержки – 30 мин, и удельный расход водяного пара 10 г/г) полученные образцы АУ по свойствам сопоставимы с известными промышленными марками АУ типа АГ-3, широко используемые для очистки сточных вод. Рассчитан материальный баланс процесса. Степень обгара пиролизата при активации паром составляет 70-75%.

Исследованы побочные продукты активации – жидкая и некондесируемая фазы. Установлен химический состав газов хроматографическим методом.

Увеличение выхода АУ возможно при использовании методов химической активации сырья. В работе исследованы процессы термохимического пиролиза сырья в присутствии следующих реагентов, применяемых для этих целей: NaOH, K₂CO₃, KOH и ZnCl₂.

Процессы проводили путем смешения в определенных массовых соотношениях ископаемых углей и реагентов, пиролиза при температурах 600-850°С с последующей водной и кислотной отмывкой полученных образцов от минеральной составляющей продуктов активации. Контроль осуществляли по показателям выхода АУ и сорбционной активности образцов.

Проведенные исследования позволили установить оптимальные условия термохимического пиролиза ископаемых углей. Показано, что наилучшими сорбционными характеристиками обладали образцы АУ, полученные при их активации гидроксидом калия в массовом соотношении ископаемый уголь и реагент – 1:1.

Установлен ряд активности реагентов при химической активации исследуемых ископаемых углей: KOH>K₂CO₃>NaOH>ZnCl₂.

Для образцов АУ, полученных в установленных оптимальных условиях определены параметры пористой структуры по изотермам адсорбции- десорбции азота и показано, что их параметры сопоставимы с промышленной маркой АУ – АР (активный рекуперационный), используемый для очистки газовых выбросов и рекуперации летучих растворителей.

Соискателем рассчитан материальный баланс процесса химической активации и исследованы побочные продукты процесса – жидкая и неконденсируемая газовая фазы.

На основании проведенных исследований автором установлены закономерности процессов пиролиза и парогазовой активации, термохимического пиролиза ископаемых углей месторождений Калейва и Тиджит, определены основные технологические параметры проведения процессов, необходимые для организации производства АУ.

В **четвертой главе** работы представлены результаты исследований по применению полученных образцов пиролизатов и АУ для решения экологических проблем Республики Мьянма:

- ликвидации аварийных разливов нефтепродуктов (дизельное топливо) на водную поверхность;
- рекуперации летучих растворителей на примере извлечения н-бутанола;
- очистки сточных вод коксохимического производства;
- извлечения этилбензола и фенола из водных растворов.

В экспериментах **по извлечению нефтепродуктов** процесс проводили в многоцикловом режиме с регенерацией сорбентов четыреххлористым углеродом.

Показано, что АУ, полученные парогазовой активацией из ископаемых углей месторождений Калейва и Тиджит, выдерживают без значительных потерь снижения сорбционной активности 4-5 и 6-7 циклов соответственно.

При извлечении н-бутанола из газовых сред на полученных образцах АУ парогазовой активации (месторождения Калейва) и химической активацией с КОН (месторождение Тиджит) изучалась кинетика процесса и изотермы адсорбции в сравнении с АУ марок БАУ, коксовым АУ (КАУ) и др..

Установлено, что изотермы могут быть аппроксимированы уравнением Ленгмюра и Фрейндлиха. Показано, что адсорбционная активность исследуемых углей сопоставима с АУ марки БАУ и КАУ.

В главе также показана эффективная **очистка сточных вод коксохимического производства** с использованием АУ, полученным химической активацией КОН ископаемых углей месторождения Калейва, установлены оптимальные дозы сорбента и время контакта (0,3 г/ л и t -20 мин).

Показана возможность глубокой доочистки сточных вод от фенола с использованием АУ, полученным химической активацией КОН ископаемых углей месторождения Тиджит. На способ получения АУ для извлечения фенола получен патент РФ.

В пятой главе работы представлена принципиальная технологическая схема получения АУ из ископаемых углей месторождений Калейва и Тиджит методом термохимического пиролиза в присутствии КОН и дана технико-экономическая оценка разработанной технологии.

Заканчивается диссертационная работа выводами, списком литературных источников и приложениями.

В приложениях представлены результаты влияния факторов, управляющих пиролизом ископаемых углей, парогазовой активации карбонизатов, химической активацией на выход и качество целевых продуктов как адсорбентов, а также акт внедрения результатов работы.

Автореферат диссертации полностью отражает содержимое работы.

Диссертация и автореферат написаны грамотным литературным языком с использованием научных и инженерных терминов. Автором проведен значительный объем экспериментальных исследований. Результаты экспериментов и их обсуждения убедительны и согласуются с представленным графическим материалом. Материал изложен последовательно и логично.

Основные положения диссертации опубликованы в 36 печатных работах, в том числе в 12 статьях в журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus, Web of Science, GeoRef, Chemical Abstracts, Springer. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях: опубликовано 22 работы в материалах всероссийских и международных конференций. Получено 2 патента РФ.

Достоверность и научная новизна результатов

Экспериментальные исследования по получению сорбентов на основе ископаемых углей Мньямы и определению их физико-химических и сорбционных свойств проводились по методикам, принятым при изучении способов и технологий изготовления активных углей. Исследования по применению полученных АУ для очистки газовых выбросов и водных сред также проводились по методикам, используемым при изучении адсорбции из газовых сред и из растворов.

При проведении исследований использованы современные методы физико-химического анализа и соответствующее аналитическое оборудование центра

коллективного пользования РХТУ и других организаций, что обеспечивает получение достоверных результатов.

Соискателем впервые получены следующие результаты:

- установлены основные физико-химические, минералогические, петрографические и термические характеристики ископаемых углей месторождений Калейва и Тиджит, позволившие обосновать целесообразность их исследования в качестве сырья для получения углеродных адсорбентов;
- выявлены закономерности влияния факторов и параметров, управляющих процессами пиролиза ископаемых углей, термохимической активации (с использованием NaOH , KOH , ZnCl_2 , K_2CO_3) и активации продуктов пиролиза водяным паром на выход и структурно-адсорбционные свойства целевых продуктов,
- обоснованы условия получения активных углей химической активации с KOH и паровой активацией пиролизатов на основе ископаемых углей обоих месторождений для очистки воды (в том числе питьевой) от фенола и этилбензола, по сорбционной активности превосходящих известные аналоги;
- установлены кинетические зависимости эффективности извлечения органических примесей полученными активными углями из производственных стоков коксохимических производств от их дозы (применительно к многокомпонентным сточным водам выпуска № и очистки водной поверхности от эмульгированных нефтепродуктов);
- выявлены кинетические и равновесные характеристики процессов использования полученных активных углей при извлечении из воздушных потоков паров летучих органических растворителей (на примере н-бутанола);
- расширены научные представления о переработке ископаемых углей на углеродные адсорбенты.

Значимость результатов для науки и практики

Соискателем внесен существенный вклад в область научных знаний об ископаемых углях месторождений Мнъямы и их переработки с получением качественных углеродных сорбентов.

Зо Е Наинг установлены закономерности процессов пиролиза и термохимического пиролиза, парогазовой активации пиролизатов с получением активных углей в зависимости от физико-химических и термических свойств исследуемых ископаемых углей месторождений Калейва и Тиджит, обоснованы условия реализации названных операций, обеспечивающие рациональные сочетания выхода и структурно-адсорбционных свойств целевых продуктов. Установлен ряд активности реагентов при химической активации исследуемых ископаемых углей: $\text{KOH} > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{NaOH} > \text{ZnCl}_2$.

Проведена оценка тестированных показателей пористой структуры, адсорбционных свойств и технических характеристик полученных адсорбентов, установлена их конкурентоспособность с известными промышленными марками АУ: АУ, АГ-3, АР.

Установлен химический состав продуктов пиролиза, парогазовой активации, термохимической активации ископаемых углей и направления их вторичного использования.

Практическая значимость работы не вызывает сомнения.

Соискателем разработана принципиальная технологическая схема производства АУ на базе ископаемых углей Мьянмы с использованием метода химической активации сырья, осуществлена ориентировочная технико-экономическая оценка себестоимости их производства при производительности 50 т в год, показана возможность и целесообразность реализации в условиях Мьянмы разработанных технологий, способных обеспечить национальные потребности страны и расширить номенклатуру активных углей на мировых рынках.

Замечания и предложения по диссертационной работе

1. Текст первой главы составляет 100 стр. , из них более 50 стр. посвящено вопросам, связанным с описанием свойств АУ, способами их получения из ископаемых углей, излишне подробно описаны теоретические аспекты адсорбции из газовой фазы и растворов, которые хорошо известны специалистам в области получения и применения АУ.
2. Целесообразно было бы представить выводы по третьей основной экспериментальной главе.
3. Как утилизировать отработанные сорбенты, используемые для очистки сточных вод и газовых выбросов?
4. При термохимической активации ископаемых углей образуются промывные сточные воды, содержащие в зависимости от реагента гидроксиды и карбонаты калия или натрия, соли цинка и др. Каковы пути утилизации или очистки сточных вод, каков их объем в расчете на 1 т АУ.
5. Недостаточно ясно изложены области применения побочных продуктов пиролиза и термохимического пиролиза ископаемых углей (жидкая фаза и неконденсируемые газы).
6. В работе и автореферате имеются неточности и опечатки.

Отмеченные замечания в целом не влияют на общую положительную оценку работы Зо Е Наинг и не снижают высокую научную и практическую значимость проведенного исследования.

Заключение

Диссертационная работа Зо Е Наинг представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой представлены научно обоснованные технологические решения по переработке ископаемых углей месторождений Мьянмы с получением качественных углеродных сорбентов и способов их применения для решения экологических задач. Разработанные автором способы получения АУ ориентированы на обоснование реализации значимой для экономики Мьянмы проблемы организации производства на базе отечественных каменноугольных месторождений активных углей.

Диссертационная работа Зо Е Наинг отвечает требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора наук, установленным Порядком присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», утвержденным приказом ректора № 103ОД от 14 сентября 2023 года, а ее автор заслуживает присуждения учёной степени доктора технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент:

профессор кафедры охраны окружающей среды

ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский
политехнический университет (ПНИПУ),

доктор технических наук (05.23.04 – Водоснабжение,
канализация, строительные системы охраны

водных ресурсов), профессор

 Ирина Самуиловна Глушанкова
«10» июня 2025 г.

Подпись д.т.н., профессора

И. С. Глушанковой

ученый секретарь, член совета ПНИПУ,

к. ист. н., доцент

 Владимир Иванович Макаревич

Адрес: 614990, Пермь, Комсомольский проспект, д. 29, ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ).

Тел.: (342) 219-80-67, 212-39-27. Факс: (342) 212-11-47. E-mail: rector@pstu.ru