

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора технических наук, профессора Мамяченкова Сергея Владимировича на диссертацию Болотова Виктора Андреевича на тему «Сорбционная очистка сероводородсодержащих газов в процессе придоменной грануляции шлаков», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 «Металлургия чёрных, цветных и редких металлов»

Термодробление доменного шлака путём его грануляции в потоке воды – наиболее рациональный способ подготовки этого отхода чёрной металлургии к повторному использованию в качестве строительного материала. Процесс «мокрой» грануляции сопровождается загрязнением атмосферного воздуха в результате выделения парогазовых выбросов, в которых содержится сероводород – вещество второго класса опасности. Объём таких нежелательных выбросов можно снизить за счёт использования сорбционных методов очистки газовых выбросов железомарганцевыми материалами, не уступающих по своим характеристикам различным поглощающим сероводород сорбентам.

Исходя из этого, диссертационное исследование Болотова В.А, направленное на разработку технологии безотходной очистки серусодержащих газовых выбросов путем регенерации нового эффективного сорбента, является своевременным и актуальным.

Цель и задачи исследования, представленные в работе соискателем, сформулированы методологически корректно. По моему мнению, цель диссертационной работы вполне успешно достигнута, а её задачи – решены, чему способствовала логичная структура работы, позволившая в достаточной степени рассмотреть практически все аспекты выбранного предмета исследования.

Сложность достижения поставленной в диссертационной работе цели потребовала от автора использования адекватных теоретических и экспериментальных методов исследования.

Конкретные элементы новизны, определяющие научную значимость представленной работы, составляют следующие положения:

- определены термодинамические характеристики процесса сорбции сероводорода железомарганцевыми материалами. На основе экспериментальных данных рассчитаны значения констант и энергий Гиббса сорбционных равновесий. Выявлена термодинамическая модель достоверного описания сорбционных равновесий;

- установлено химическое взаимодействие между оксидом марганца (IV) и сероводородом на поверхности используемых материалов, сопряженное с процессом сорбции H_2S ;

- рассчитаны значения энтальпии сорбции H_2S на руде $-68,98 \pm 3,45$ кДж/моль, модельной смесью MnO_2 и Fe_2O_3 $-244,03 \pm 12,20$ кДж/моль и оксида марганца MnO_2 $-103,826 \pm 5,19$ кДж/моль;

- определены кинетические особенности процесса сорбции сероводорода, обладающего восстановительными свойствами, неорганическим природным железомарганцевым материалом, содержащим кристаллические фазы $FeO \cdot Fe_2O_3$, тканелит $(Mn, Ca)Mn_4O_9 \cdot 3H_2O$ и кварц SiO_2 ;

- рассчитаны значения энергии активации сорбции H_2S образцами руды и модельными образцами, имитирующими состав железомарганцевого материала, в том числе не содержащими Fe_2O_3 , равные $3,9 \pm 0,2$ кДж/моль и $18,6 \pm 0,9$ кДж/моль, соответственно;

ОТЗЫВ

ВХ. № 9-397 от 23 АВГ 2022
АУ УС

- выявлен каталитический эффект сорбционного процесса за счёт присутствия оксида железа (III), повышающего степень компенсации энергии разрыхляющих связей по сравнению с энергией образующихся;

- установлена принципиальная возможность эффективного использования неорганических материалов с окислительными свойствами на основе оксидов железа и марганца в процессе газоочистки сероводорода металлургического производства придоменной грануляции шлаков.

Теоретическая значимость диссертационной работы состоит в получении новых термодинамических данных по сорбции серосодержащих газов железомарганцевыми материалами, а именно необогащённой железомарганцевой рудой Улу-Телякского месторождения (республика Башкортостан), оксидами марганца (IV) и железа (III); значениями констант и энергии Гиббса сорбции, предельной сорбционной емкости, механизмом сорбционного процесса с участием окислителей; определением влияния давления, температуры на степень очистки газовых выбросов, определением технологических характеристик сорбционного процесса.

Практическая значимость проведенных автором исследований, состоит в том, что по результатам выполненной работы получены:

- Акт о внедрении результатов диссертационного исследования от 07.04.2022 г., подтверждающий внедрение результатов в учебный процесс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» на кафедре металлургии в рамках дисциплин «Физическая химия» и «Методы контроля и анализа веществ»;

- Акт о внедрении результатов диссертационной работы от 08.04.2022 г., подтверждающий решение о намерении внедрения результатов диссертационного исследования Болотова В.А. в деятельности АО «ГосНИИхиманалит» по использованию методики определения каталитической способности любых неорганических материалов в производстве катализаторов;

- Патент № 2761211 от 06.12.2021 г. «Способ очистки выбросных газов металлургических производств от сероводорода».

Достоверность полученных автором результатов подтверждена корректным применением современных экспериментальных и теоретических методов исследований; непротиворечивостью полученных результатов; подтверждением прогнозных предположений и выводов результатами экспериментальных исследований; апробацией основных положений диссертации в публикациях и выступлениях автора на отечественных и зарубежных научных конференциях.

Результаты диссертационного исследования освещены в 11-ти печатных работах, в том числе в 2 статьях в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК, в 3-х статьях в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получен 1 патент. Правда, издания, рекомендованные ВАК, представлены только «Вестником ЮУрГУ».

Публикации автора, а также автореферат полностью отражают ключевые положения, содержащиеся в тексте диссертации.

В целом, диссертационная работа написана грамотно, хорошим научным языком и содержит все необходимые элементы, предусмотренные правилами оформления этого документа. Имеются единичные неудачные выражения, например, «с применением ковшов», «приводит к быстрой кинетике» и др.

Материалы диссертационной работы могут быть использованы в процессе придоменной грануляции шлаков на металлургических предприятиях при

совершенствовании очистки газовых выбросов от сероводорода. Хотя документов, подтверждающих заинтересованность металлургических предприятий в результатах, к диссертации не приложено.

Изложенные выше суждения позволяют считать теоретические и практические результаты диссертации не вызывающими серьёзных возражений. Вместе с тем, отмечая актуальность диссертационного исследования, его новизну и значимость для науки и практики, по материалам диссертационного исследования необходимо сформулировать ряд вопросов и замечаний:

1. В научно-технической литературе приняты написания терминов «серусодержащие газы и «элементная сера». Также следует в термодинамических расчетах использовать термин «изменение энергии Гиббса».

2. Объем литературного обзора в работе неоправданно велик. Лишними смотрятся описания производства ферромарганца и силикомарганца, способов переработки богатой и бедной марганцевой руды, дефосфорации Fe-Mn и др. Слишком большой объем занимает описание применения активных углей для очистки газов.

3. В диссертационной работе нет четкого разделения механизмов протекающих при очистке газов процессов: абсорбции, адсорбции, хемосорбции. Ни в расчетном, ни в экспериментальном разделах численно не определено соотношение физических и химических процессов при поглощении H_2S рудой и искусственными композициями.

4. В разных частях текста в качестве катализатора упоминаются разные оксиды железа (Fe_2O_3 и Fe_3O_4). Чем можно объяснить полное отсутствие физической адсорбции H_2S на оксиде железа (III)?

5. Зависит ли степень поглощения H_2S рудой от состава газов придоменной грануляции шлаков? Что происходит в результате контакта газов и руды с SO_2 , CO и нитрозными газами? Чем обусловлен выбор для анализа только меркаптансодержащих газов (таблица 5)?

6. В выводах по главе 2 написано, что «разработана программа и методология экспериментальных исследований», тогда как в тексте главы приведены совершенно лишние описания известных методов исследования и анализа. Условия эксперимента (температура, кислота для синтеза H_2S и продолжительность) не аргументированы.

7. В главах 2 и 3 приведены результаты изучения элементного и фазового состава марганцевой руды, повторяющие друг друга. Это один и тот же объект?

8. Следует пояснить логику исследования термодинамики экспериментальными методами. Автор на основании анализа изотерм сорбции проводит расчет изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии, тогда как принято делать выводы о возможности протекания процесса по предварительным термодинамическим расчетам с определением константы равновесия реакций. Попытки сделать выводы о механизме процесса на основании термодинамических данных неуместны.

9. На стр. 117 и далее «порядок реакции определен графическим методом», однако результаты не приведены. Расчет порядка реакции по времени полупревращения показал значение 0,96-0,97. Не указывает ли это на то, что часть процесса в каталитическом режиме протекает при порядке реакции, равном 0.

10. При регенерации руды предлагается использовать образующийся SO_2 для «синтеза» серной кислоты. Данное предложение ничем не обосновано, такое «производство» только усложнит общую схему и будет экономически провальным при производительности 730 л/год.

11. Список литературы оформлен не привычно: по алфавиту – отдельно отечественные, отдельно зарубежные источники. Принято составлять список источников в порядке упоминания их в тексте.

Вывод: Диссертационная работа Болотова В.А. представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу, выполненную на актуальную тему, в которой содержится решение проблемы, имеющей важное теоретическое и практическое значение для металлургической отрасли народного хозяйства.

Работа написана грамотно, доходчиво и надлежащим образом оформлена. Автор показал умение самостоятельно вести исследования в определённом научном направлении с доведением их до конкретных практических рекомендаций.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Диссертационная работа «Сорбционная очистка сероводородсодержащих газов в процессе придоменной грануляции шлаков», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 «Металлургия чёрных, цветных и редких металлов» полностью отвечает требованиям раздела 2 «Положения о присуждении ученых степеней» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», утвержденного приказом ректора Горного университета от 20.05.2021 № 953 адм, а её автор – Болотов Виктор Андреевич – заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 «Металлургия чёрных, цветных и редких металлов».

Официальный оппонент,
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой металлургии
цветных металлов
Федерального государственного
автономного образовательного
учреждения высшего образования
«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»



Мамяченков Сергей Владимирович

Подпись Мамяченкова Сергея Владимировича заверяю:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Адрес: 620002, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Контактный телефон: +7(343)375-95-71

Адрес электронной почты: s.v.mamiachenkov@urfu.ru

Веб-сайт: <https://urfu.ru/ru/>



10.11.2021 14:00

Мамяченков А.А.