

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА ГУ 212.224.03
ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА (ДОКТОРА) НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 08.09.2022 №15

О присуждении **Болотову Виктору Андреевичу**, гражданину РФ, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Сорбционная очистка сероводородсодержащих газов в процессе придоменной грануляции шлаков» по специальности 05.16.02 – Металлургия черных, цветных и редких металлов принята к защите 18.05.2022 (протокол заседания №6) диссертационным советом ГУ 212.224.03 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» Минобрнауки России, 199106, Санкт-Петербург, линия 21-я В.О., дом 2, приказ ректора Горного университета о создании диссертационного совета от 25.06.2019 № 836 адм, с изменениями от 25.11.2019 № 1605 адм, от 08.12.2020 № 1775 адм, от 05.02.2021 № 178 адм, от 21.04.2021 № 788 адм, от 30.06.2021 № 1307 адм, от 12.07.2021 № 1382 адм, от 22.04.2022 № 711 адм.

Соискатель, **Болотов Виктор Андреевич**, 28 февраля 1994 года рождения, в 2017 году окончил федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология.

С 2018 года по настоящее время является аспирантом очной формы обучения на кафедре металлургии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» Минобрнауки России.

Диссертация выполнена на кафедре металлургии в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» Минобрнауки России.

Научный руководитель - доктор технических наук, профессор **Черемисина Ольга Владимировна**, заведующий кафедрой общей и физической химии в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» Минобрнауки России.

Официальные оппоненты:

Мамяченков Сергей Владимирович – доктор технических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», кафедра металлургии цветных металлов, заведующий кафедрой;

Косов Ярослав Игоревич – кандидат технических наук, общество с ограниченной ответственностью "Институт Гипроникель", лаборатория пирометаллургии департамента по исследованиям и разработкам, научный сотрудник;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – **федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет»**, г. Иркутск – в своем положительном отзыве, подписанном Немчиновой Ниной Владимировной, доктором технических наук, профессором, заведующим кафедрой металлургии цветных металлов, председателем заседания, Минеевой Татьяной Султановной, кандидатом технических наук, доцентом той же кафедры, секретарем заседания и утвержденном Корняковым Михаилом Викторовичем, доктором технических наук, доцентом, ректором, указала, что разработка технологических решений, направленных на модернизацию технологии очистки серосодержащих металлургических газов с использованием железомарганцевых руд является одной из важнейших актуальных задач металлургического производства.

Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 11 печатных работах, в том числе в 2 статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук (далее – Перечень ВАК), в 3 статьях – в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus. Получен 1 патент.

Общий объем – 4,13 печатных листа, в том числе 2,3 печатных листа – соискателя.

Публикации в изданиях из Перечня ВАК

1. Черемисина О.В. Сорбционная очистка технологических газов металлургического производства от серосодержащих компонентов / О.В. Черемисина, М.А. Пономарева, В.А. Болотов // Вестник Южно-

Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. - 2019. - Т. 19. - № 2. - С. 71-78, ВАК, №742 от 01.02.2022.

Соискателем проведен анализ литературных данных по очистке технологических газов от серосодержащих примесей металлургических производств с использованием различных видов сорбентов, выполнено сравнение емкостных параметров представленных сорбентов и других характеристик.

2. Черемисина О.В. Утилизация технологических газов перспективными сорбционными материалами / О.В. Черемисина, М.А. Пономарева, **В.А. Болотов** // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. - 2020. - Т. 20. - № 2. - С. 93-100, ВАК, №742 от 01.02.2022.

Соискателем проведен анализ существующих газовых выбросов металлургической отрасли, обоснованы перспективные сорбционные технологии их подавления.

Публикации в изданиях, входящих в международную базу данных и системы цитирования Scopus:

3. **Bolotov V.A.** Prospects for the use of the sorbent for purification of gases from sulfur-containing components on the basis of manganese ore / **Bolotov V.A.**, Cheremisina O.V., Ponomareva M.A., Alferova D.A. // Key Engineering Materials. - 2020. - Т. 836 - p. 13-18.

Болотов В.А. Перспективы использования сорбента для очистки газов от серосодержащих компонентов на основе марганцевой руды / **Болотов В.А.**, Черемисина О.В., Пономарева М.А., Алферова Д.А. // Ключевые инженерные материалы. - 2020. – Т. 836 – С. 13–18.

Соискателем изучены физико-химические свойства «рыхлой» марганцевой руды Улу-Телякского месторождения на предмет возможности ее использования в качестве эффективного сорбента для очистки отходящих газов. Проведены анализы на фазовый состав, химический состав, определена удельная поверхность пор.

4. Cheremisina E. Kinetic features of the hydrogen sulfide sorption on the ferro-manganese material / Cheremisina E., Cheremisina O., Ponomareva M., **Bolotov V.**, Fedorov A. // Metals - 2021. - 11(1) - 90 - p. 1-12.

Кинетические особенности сорбции сероводорода на железомарганцевом материале / Черемисина Е., Черемисина О., Пономарева М., **Болотов В.**, Федоров А. // Металлы. – 2020. – 11(1) - С. 628-637.

Соискателем изучена кинетика сорбции сероводорода железомарганцевыми материалами. Рассчитаны значения константы

скорости сорбции и энергии активации, рассчитаны параметры сорбционного процесса.

5. Cheremisina O.V. Thermodynamic characteristics of the hydrogen sulfide sorption process by ferromanganese materials / Cheremisina O.V., Ponomareva M.A., **Bolotov V.A.**, Osipov A.S., Sitko A.V. // ACS Omega. – 2022. – 7 – С.3007-015.

Термодинамические характеристики процесса сорбции сероводорода железомарганцевыми материалами / Черемисина О.В., Пономарева М.А., **Болотов В.А.**, Осипов А.С., Ситко А.В. // ACS Omega. – 2022. – 7 – С.3007-3015.

Соискателем проведен анализ сорбции сероводорода на модельных образцах, проанализированы термодинамические модели для расчета констант равновесия и изменения энергии Гиббса. Рассчитаны значения энтальпии и энтропии процесса сорбции сероводорода на трех марганцевых материалах, получены значения предельной емкости марганцевых материалов.

Публикации в прочих изданиях:

6. Cheremisina O. The sorption process in the removal of sulfur components from industrial emissions / Cheremisina O., Ponomaryova M., **Bolotov V.**, Alabusheva V., Khaustov S. // Surveying Geology & Mining Ecology Management (SGEM). - Sofia, 2019. - Vol 19 - p. 947-952.

Сорбционный процесс очистки сернистых компонентов от промышленных выбросов / Черемисина О., Пономарева М., **Болотов В.**, Алабушева В., Хаустов С. // Геодезическая геология и управление экологией горных работ - София, 2019, Том 19 - С. 947-952.

Соискателем проведен анализ способов очистки парогазовых выбросов металлургии от примесей серы с использованием сорбционных методов. Рассмотрены установки по сорбции газов и технологические параметры проведения процесса сорбции – оптимальная температура, давление и скорость пропускания газа через сорбенты.

7. **Bolotov V.A.** Sorption purification of process gases of metallurgical production from sulfur components / **Bolotov V.A.** // 59th Scientific Conference of Students and Young Scientists, AGH, Poland, Krakow – 2018 – p.94.

Болотов В.А. Сорбционная очистка технологических газов металлургического производства от сернистых компонентов / Болотов В.А. // 59-я научная конференция студентов и молодых ученых, AGH, Польша, Краков – 2018, С.94.

Соискателем изучены разновидности формирования серосодержащих газовых выбросов металлургического производства.

8. **Болотов В.А.** Перспективы использования сорбента на основе марганцевой руды для очистки газовых отходов металлургического производства / **В.А. Болотов** // Нефтехимия - 2019. II Международный научно-технический и инвестиционный форум по химическим технологиям и нефтегазопереработке. - 2019. - С. 160-165.

Соискателем исследованы свойства марганцевой руды - перспективного сорбционного материала для очистки газов от сероводорода и меркаптанов.

9. Осипов А.С. Кинетические исследования сорбции сероводорода на железомарганцевой руде / А.С. Осипов, О.В. Черемисина, **В.А. Болотов**, М.А. Пономарева // II Всероссийская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых. Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД. - 2021. - 3 - с. 92-96.

Соискателем проведены кинетические исследования сорбции сероводорода на железомарганцевой руде.

10. **Bolotov V.A.** Thermodynamic characteristics of the hydrogen sulfide sorption process by ferromanganese materials / **Bolotov V.A.**, Cheremisina O.V., Ponomareva M.A., Osipov A.S. // MENDELEEV 2021. Book of abstracts XII International Conference on Chemistry for Young Scientists. Saint Petersburg, - 2021. - p. 200.

Болотов В.А. Термодинамические характеристики процесса сорбции сероводорода железомарганцевыми материалами / **Болотов В.А.** // Менделеев 2021. Сборник тезисов XII Международной конференции молодых ученых по химии. Санкт-Петербург, - 2021. - С. 200.

Соискателем определены термодинамические характеристики процесса сорбции сероводорода железомарганцевыми материалами.

11. Осипов А.С. Кинетические исследования сорбции сероводорода на железомарганцевых материалах / А.С. Осипов, О.В. Черемисина, М.А. Пономарева, **В.А. Болотов** // X Межвузовская конференция-конкурс научных работ студентов «Физическая химия – основа новых технологий и материалов» имени А.А. Яковкина. - 2021. - 3 - с. 125-128.

Соискателем изучены кинетические особенности поглощения сероводорода поверхностью железомарганцевой руды. Из результатов исследования выявлено, что лимитирующей стадией процесса сорбции сероводорода является химическая реакция, а также отмечено каталитическое действие смеси оксидов железа (II) и (III).

Патенты:

12. Патент № 2761211 Российская Федерация, МПК В01D 53/52 (2021.08); В01D 53/74 (2021.08); В01D 53/86 (2021.08); В01J 20/02 (2021.08); В01J 20/06 (2021.08). Способ очистки выбросных газов металлургических

производств от сероводорода : № 2021104410 : заявл. 20.02.2021 : опубл. 06.12.2021 / О.В. Черемисина, М.А. Пономарева, **В.А. Болотов**, Д.А. Баландинский; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет». – 7 с. : ил.

Соискателем проведен патентный поиск, разработан план экспериментов, проведены необходимые исследования, проанализированы полученные результаты.

Апробация работы проведена на всероссийских и международных конференциях, где обсуждались положения и результаты исследований диссертационной работы:

- 59 студенческая научная конференция по горному делу в Краковской Горно-Металлургической академии, г. Краков, Польша, 2017 г.;
- II Международный научно-технический и инвестиционный форум по химическим технологиям Нефтехимия-2019. Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, республика Беларусь. 2019 г.;
- Третий международный молодежный научно-практический форум «Нефтяная столица» г. Нижневартовск, 2020 г.;
- XVIII Всероссийская конференция-конкурс студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования» г. Санкт-Петербург, 2020 г.;
- XII Международная конференция молодых ученых по химии «Менделеев 2021» г. Санкт-Петербург, 2021 г.;
- X Межвузовская конференция-конкурс научных работ студентов «Физическая химия – основа новых технологий и материалов» имени А.А. Яковкина. г. Санкт-Петербург, 2021 г.;
- II Всероссийская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности» г. Санкт-Петербург, 2021 г.;
- III Всероссийская научно-практическая конференция с участием молодых ученых «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности» г. Санкт-Петербург, 2022 г.

В диссертации Болотова Виктора Андреевича отсутствуют достоверные сведения об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от: ведущего научного сотрудника АО «ГосНИИхиманалит» к.т.н., доцента **В.М. Хрыпченко**; главного научного сотрудника научно-исследовательского испытательного

управления ФГБУ «33 ЦНИИИ» Минобороны России д.т.н., доцента **А.Ю. Бойко**; начальника кафедры Военной академии радиационной, химической и биологической защиты к.х.н. доцента **В.П. Хантова**; заместителя технического директора по науке и технологии – главного технолога АО «ЧПО им. В.И. Чапаева» к.т.н. **В.Л. Гинзбурга**; инженера-технолога NI Engineering Group к.т.н. **Д.В. Горленкова**; старшего научного сотрудника научно-исследовательского отдела 27 НЦ МО РФ к.т.н., доцента **А.С. Решетника**; доцента кафедры «Металлургии цветных металлов» ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет» к.т.н. доцента **А.А. Тютрина**.

В отзывах дана положительная оценка выполненного исследования, отмечена актуальность темы диссертационной работы, степень проработки проблемы, высокий фундаментальный и технический уровень предложенных решений и рекомендаций, а также практическая применимость результатов, однако имеется ряд вопросов и замечаний:

В тексте автореферата отмечен ряд неудачных выражений по стилю (стр.5 «выявлена методика», стр.9 «простота», стр. 18, п.8 Заключения «сокращение расходов на выплату штрафов»). Не охарактеризован метод контроля сероводорода (стр.13). (к.т.н. **В.М. Хрыпченко**)

Из текста автореферата не ясно, предполагает ли предлагаемая в работе технология газоочистки возможность регенерации рассматриваемого сорбента и последующего его использования. (д.т.н. **А.Ю. Бойко**)

Автор указывает, что в диссертационной работе (гл. 5) содержится оценка экономической окупаемости технологического процесса очистки выбросных газов придоменной грануляции шлаков от сероводорода необогащенной железомарганцевой рудой, но её результатов в автореферате не приводит. Данный факт в совокупности с первым замечанием не позволяют в полной мере составить представление о снижении финансовых издержек при использовании в вышеуказанном технологическом процессе в качестве сорбента необогащенной железомарганцевой руды. (д.т.н. **А.Ю. Бойко**)

При оформлении иллюстративного материала автореферата допущены некоторые редакционные ошибки (на рис.4 нумерация изотерм сорбции, описанных различными моделями, обозначена русскими буквами не в алфавитном порядке; в табл. 2 в столбце 5 указана величина $(- 29,526 \pm 1,48)$ с незначащей цифрой после запятой; на рис. 5 и 6 при написании химических формул оксидов не применен нижний регистр для цифр; допущены переносы при обозначении названий таблиц 2 и 4. (д.т.н. **А.Ю. Бойко**)

В то же время, в качестве замечания необходимо отметить, что автор в автореферате указывает на то, что в пятой главе диссертационной работы

содержится оценка экономической окупаемости технологического процесса очистки выбросных газов придомеиной грануляции шлаков от сероводорода, но её алгоритма и результатов (содержащихся в диссертации) не приводит. (к.т.н. **В.Ю. Гинзбург**)

Стр. 12, третий абзац. Не совсем корректно представлены значения энергии Гиббса и константы равновесия (K) - в одном случае сначала идет значение энергии Гиббса, потом значение K, ниже строчкой значения без пояснений, потом представлены значения, где сначала K, потом энергия Гиббса. (к.т.н. **Д.В. Горленков**)

Страница 14, реакция (3): $H_2S + [?] = H_2S_{адс.}$ (к.т.н. **Д.В. Горленков**)

Автор использует в написании чисел с долями то точку, то запятую, например, $6.58 \cdot 10^{28}$ или $770,12 \pm 38,51$. (к.т.н. **Д.В. Горленков**)

Одно из рассчитанных значений термодинамической характеристики в 28-ой степени (стр. 12), это как-то можно объяснить или это опечатка? (к.т.н. **Д.В. Горленков**)

Как можно трактовать существенные различия значений термодинамических характеристик при их расчете с использованием моделей Темкина и Ленгмюра? (к.т.н. **Д.В. Горленков**)

Везде указана температура 253К, на графиках 7 и 8 - 252К. (к.т.н. **Д.В. Горленков**)

Был ли произведен экономический расчет эффекта от внедрения? Каковы операционные и капитальные затраты? (к.т.н. **Д.В. Горленков**)

В процессе придомеиной грануляции шлака наряду с сероводородом будет выделяться и диоксид серы, который также адсорбируется железоматричным материалом. Изучался ли вопрос влияния диоксида серы на адсорбцию сероводорода ЖМ материалом? (к.т.н. **Д.В. Горленков**)

В автореферате не отражено влияние гранулометрического состава руды на процесс сорбции и газопроницаемость слоя руды. Почему был выбран состав не менее 1,5-2,0 мм? (к.т.н. **А.А. Тютрин**)

Какая реальная температура газов поступающих на сорбционную очистку? Все расчеты термодинамики приведены при н.у. (к.т.н. **А.А. Тютрин**)

Где предполагается использовать руду после очистки газов и выделения серы? Как изменение химического состава после сорбции может повлиять ценность данной руды? (к.т.н. **А.А. Тютрин**)

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается наличием исследований и публикаций по теме диссертационной работы и их компетенцией в данной области.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан способ очистки газов от сероводорода с использованием железомарганцевого материала, позволяющий проводить очистку технологических газов производств черной и цветной металлургии за счет окисления сероводорода до элементарной серы (Патент РФ № 2761211);

предложены принципы для построения технологической схемы процесса очистки сероводорода необогащенной железомарганцевой рудой, которые включают количество сорбционных стадий с заданным расходом поступающей в адсорбер газовой смеси, материальный баланс окисления сероводорода до элементарной серы на железомарганцевой руде;

установлен механизм химического взаимодействия между оксидом марганца (IV), входящим в состав сорбционного материала, и сероводородом с образованием элементарной серы, а также каталитический эффект сорбционного процесса за счет присутствия оксида железа (III).

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

определены новые термодинамические данные по сорбции серосодержащих газов железомарганцевыми материалами (необогащенной железомарганцевой рудой Улу-Телякского месторождения, республика Башкортостан, оксидами марганца (IV) и железа (III)): значения констант равновесия и энергии Гиббса сорбции, предельная сорбционная емкость;

представлена математическая модель описания хемосорбционных процессов, включающих сопряженные стадии сорбции и десорбции, основанная на теории Бренстеда-Поляни, для определения активности катализатора.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

представлено решение проблемы утилизации серосодержащих газовых отходов придоменной грануляции шлака с использованием сорбента с окислительной способностью;

определены влияние давления, температуры на степень очистки газовых выбросов, технологические параметры адсорбционной установки периодического действия с неподвижным слоем сорбента;

разработана и внедрена методика исследований сорбционной утилизации сероводородсодержащих технологических газов (акт внедрения в учебный процесс Горного университета на кафедре металлургии в рамках дисциплин «Физическая химия» и «Методы контроля и анализа веществ» от 08.04.2022, а также акт о внедрении результатов диссертационной работы в процессе деятельности АО «ГосНИИхиманалит» по использованию методики определения каталитической способности любых неорганических материалов в производстве катализаторов от 08.04.2022);

определено, что использование полученных в работе результатов позволяет проводить оценку каталитической активности неорганических материалов на основе установленных кинетических параметров поглощения газообразных компонентов, в том числе сероводородсодержащих.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты экспериментальных работ получены с использованием апробированных известных методик измерения на поверенном оборудовании в лабораториях научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов» и научно-образовательного центра коллективного пользования высокотехнологичного оборудования «Центр коллективного пользования» на базе Санкт-Петербургского горного университета;

теория построена на проверяемых данных и фактах, согласующихся с опубликованными в открытом доступе экспериментальными данными других исследователей и ученых по теме диссертации;

идея базируется на разработке способа очистки парогазовых выбросов металлургического производства от примесей серы с использованием железомарганцевой руды в качестве сорбционного материала;

установлена сходимость лабораторных исследований с теоретическими предположениями по возможности использования железомарганцевого сырья для сорбционной очистки;

использованы современные методы сбора и обработки исходной информации.

Личный вклад соискателя состоит в:

формулировке целей, постановке задач и разработке методики исследований; в проведении анализа научно-технической литературы и патентного поиска; выполнении лабораторных исследований; определении термодинамических и кинетических параметров сорбционного процесса, разработке технических решений, адаптированных к условиям действующего металлургического производства; научном обобщении полученных результатов и подготовке публикаций.

В ходе защиты диссертации критических замечаний высказано не было.

Соискатель Болотов В.А. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию.

На заседании 8 сентября 2022 года диссертационный совет принял решение присудить **Болотову Виктору Андреевичу** ученую степень кандидата технических наук за решение важной научно-практической задачи разработки способа утилизации сероводородсодержащих газообразных выбросов металлургических производств придоменной грануляции шлаков с

использованием железомарганцевых необогащенных руд в качестве сорбционного материала.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 6 докторов наук (по научной специальности рассматриваемой диссертации), участвовавших в заседании, из 21 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 14, против – нет, ~~недействительных бюллетеней – нет.~~

Председатель
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета



Сизяков
Виктор Михайлович

Бодуэн
Анна Ярославовна

08.09.2022 г.