

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА ГУ.4
ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА (ДОКТОРА) НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 26.09.2024 № 5

О присуждении Царевой Анне Андреевне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Физико-химические особенности пористых углеродных материалов, получаемых из остатков нефтепереработки» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 09.07.2024, протокол заседания № 2, диссертационным советом ГУ.4 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II» Минобрнауки России, 199106, Санкт-Петербург, линия 21-я В.О., дом 2, приказ ректора Санкт-Петербургского горного университета о создании диссертационного совета от 06.02.2023 № 152 адм, с изменениями от 31.03.2023 № 485 адм, от 30.06.2023 №1006 адм, от 13.07.2023 № 1090 адм.

Соискатель, Царева Анна Андреевна, 11 мая 1996 года рождения, в 2020 году окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология.

С 01.10.2020 года по настоящее время является аспирантом очной формы обучения кафедры общей и физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II» Минобрнауки России.

Работает оператором в ООО «НТЦ ТПТ» ГК Хевел.

Диссертация выполнена на кафедре общей и физической химии и научном центре «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов» в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II» Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор **Литвинова Татьяна Евгеньевна**, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский

горный университет императрицы Екатерины II», кафедра общей и физической химии, заместитель заведующего кафедрой.

Официальные оппоненты:

Тойкка Александр Матвеевич – доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», Институт химии, кафедра химической термодинамики и кинетики, заведующий кафедрой;

Созинов Сергей Анатольевич – кандидат физико-математических наук, федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук», центр коллективного пользования, руководитель центра;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – **федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»**, г. Санкт-Петербург в своем положительном отзыве, подписанном Изотовой Светланой Георгиевной, кандидатом химических наук, доцентом, заведующим кафедрой физической химии, председателем заседания, Проскуриной Ольгой Венедиктовной, кандидатом химических наук, доцентом, секретарем заседания, и утвержденном Шевчиком Андреем Павловичем, доктором технических наук, доцентом, ректором, указала, что в работе установлено, что в процессе активации нефтяного кокса уменьшается содержание серы в углеродном материале, что, в свою очередь, повышает его качество. Показано, что активированный нефтяной кокс может быть использован в качестве сорбента. Таким образом, нефтяной кокс может расширить сырьевую базу для получения углеродных сорбентов в РФ.

Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 9 печатных работах, в том числе в 1 статье – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, в 3 статьях – в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получен 1 патент.

Общий объем – 7,67 печатных листов, в том числе 5,29 печатных листов – соискателя.

Публикации в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук:

1. **Кудинова, А.А.** Влияние пористой структуры углеродного сорбента на сорбцию этилового спирта из водного раствора / **А.А. Кудинова**, Д.И. Гапанюк, Л.С. Роде, Т.Е. Литвинова, М.Е. Полторацкая // Вестник СПГУТД. Серия 1. – 2023. – № 2. – С. 99–105. (№ 696 Перечня ВАК ред. 24.10.2023).

Соискателем была составлена методология исследования, получены и обработаны ИК-спектры активированного нефтяного кокса и гидроантацинта, выполнен расчет термодинамических характеристик сорбции этилового спирта. На основании полученных экспериментальных данных было установлено, что при концентрации спирта меньше 6 моль/л пористая структура играет большую роль в сорбционном процессе на углеродных материалах, чем количество на их поверхности кислородных функциональных групп.

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

2. **Kudinova, A.A.** Parameters influence establishment of the petroleum coke genesis on the structure and properties of a highly porous carbon material obtained by activation of KOH / **A.A. Kudinova**, M.E. Poltoratckaya, R.R. Gabdulkhakov, T.E. Litvinova, V.A. Rudko // Journal of Porous Materials. – 2022. – № 29. – PP. 1599–1616.

Кудинова, А.А. Установление влияния параметров генезиса нефтяного кокса на структуру и свойства высокопористого углеродного материала, полученного активацией KOH / **А.А. Кудинова**, М.Е. Полторацкая, Р.Р. Габдулхаков, Т.Е. Литвинова, В.А. Рудко // Журнал пористых материалов. – 2022. – № 29. – С. 1599–1616.

Соискателем были выполнены эксперименты по активации нефтяных коксов и интерпретация результатов рентгенофлуоресцентного и рентгеноструктурного анализов, СЭМ, ИК-спектроскопии. На основании полученных экспериментальных данных была установлена связь состава сырья замедленного коксования с физико-химическими параметрами углеродного материала после процесса активации.

3. Литвинова, Т.Е. Механизм и термодинамика процесса сорбции этилового спирта на активированном нефтяном коксе / Т.Е. Литвинова, **А.А. Царева**, М.Е. Полторацкая, В.А. Рудко // Записки Горного института. – 2024. – Т. 268. – С. 625-636.

Соискателем были проведены эксперименты по сорбции, а также расчет по моделям Ленгмюра и Темкина, определены коэффициенты активности. На основании полученных экспериментальных данных было показано, что сорбция этанола на активированном нефтяном коксе имеет физическую природу, а вклад микропор сорбента в процесс незначителен.

4. **Tsareva, A.A.** Kinetic Calculation of Sorption of Ethyl Alcohol on Carbon Materials / **A.A. Tsareva**, T.E. Litvinova, D.I. Gapanjuk, L.S. Rode, M.E. Poltoratskaya // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2024. – V. 98. – PP. 421–430.

Царева, А.А. Кинетический расчет сорбции этилового спирта на углеродных материалах / **А.А. Царева**, Т.Е. Литвинова, Д.И. Гапанюк, Л.С. Роде, М.Е. Полторацкая // Журнал физической химии. – 2024. – Т. 98. – С. 421–430.

Соискателем была постановлена методика проведения исследования, проведены эксперименты по сорбции на нефтяном коксе при температуре 293 К, рассчитаны константы скорости по моделям псевдо-первого и псевдо-второго порядков, а также удельная площадь поверхности сорбентов, получены ИК-спектры сорбентов. На основании полученных экспериментальных данных были рассчитаны кинетические параметры сорбции этанола на активированном нефтяном коксе, а также показано, что лимитирующей стадией процесса является внутренняя диффузия.

Публикации в прочих изданиях:

5. **Кудинова, А.А.** Влияние параметров процесса замедленного коксования на качество получаемого после активации нефтяного кокса высокопористого углеродного материала / **А.А. Кудинова**, В.А. Рудко // Материалы Международной научно-практической конференции им. Д. И. Менделеева, посвященной 90-летию профессора Р.З. Магарила. Том 1. Химия и химические технологии. Биотехнология и продовольственная безопасность. Энергетика, электротехника и приборостроение. – Тюмень: ТИУ. – 2022. – С. 142–143.

Соискателем были выполнены экспериментальные исследования по активации нефтяного кокса и определения его физико-химических свойств, обработка полученных данных. На основании полученных экспериментальных данных установлено, что с повышением давления замедленного коксования от 2.5 до 4.5 атм уменьшается пористость и удельная площадь поверхности образцов.

6. **Кудинова, А.А.** Влияние сырья и давления замедленного коксования на активацию нефтяного кокса КОН / **А.А. Кудинова**, М.Е. Полторацкая // Материалы XV Международной научно-практической

конференции молодых ученых и специалистов «Актуальные проблемы науки и техники – 2022». – Уфа: Изд-во УГНТУ. – 2022. – С. 132–133.

Соискателем были выполнены экспериментальные исследования по активации нефтяного кокса и определения его физико-химических свойств, обработка полученных данных. На основании полученных экспериментальных данных установлено, что в процессе активации нефтяного кокса гидроксидом калия уменьшается содержание серы в углеродном материале.

7. **Кудинова, А.А.** Активация нефтяного кокса КОН с целью получения высокопористого углеродного материала / **А.А. Кудинова, М.Е. Полторацкая** // Сборник тезисов XVIII Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования». – Санкт-Петербург. – 2022. – Том 1. – С. 248–250.

Соискателем были выполнены экспериментальные исследования по активации нефтяного кокса и определения его физико-химических свойств, обработка полученных данных. На основании полученных экспериментальных данных показано, что активированный нефтяной кокс из различного сырья имеет удельную площадь поверхности близкую к промышленному активированному углю, что позволяет использовать активированный кокс в качестве адсорбента или носителя катализатора.

8. **Кудинова, А.А.** Переработка низкокачественного сернистого нефтяного кокса с получением углеродного сорбента / **А.А. Кудинова, М.Е. Полторацкая** // Сборник докладов международной научной конференции «Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология». – Белгород: Изд-во БГТУ. – 2022. – С. 347–352.

Соискателем были выполнены экспериментальные исследования по активации нефтяного кокса, обработка полученных данных. На основании полученных экспериментальных данных показано, что активация нефтяного кокса гидроксидом калия приводит к получению микропористого углеродного материала.

9. **Кудинова, А.А.** Получение высокопористого углеродного материала из высокосернистого нефтяного кокса / **А.А. Кудинова, М.Е. Полторацкая** // Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – Киров: Вятский государственный университет. – 2022. – С. 110–113.

Соискателем были выполнены экспериментальные исследования по активации нефтяного кокса, обработка полученных данных. На основании полученных данных показано, что низкое содержание ароматических

углеводородов в сырье благоприятно для получения углеродного материала с наибольшей удельной площадью поверхности.

Патенты/свидетельства на объекты интеллектуальной собственности:

10. Патент № 2774997 Российская Федерация, МПК C01B 32/33 (2017.01); СПК C01B 32/33 (2022.05). Способ получения активных углеродных материалов: № 2021130318 : заявл. 19.10.2021 : опубл. 27.06.2022 / **А.А. Кудинова**, Т.Е. Литвинова, В.А. Рудко, И.Н. Пягай; заявитель СПбГУ. – 7 с.

Соискателем были выполнены экспериментальные исследования по подбору параметров активации углеродного материала, определению удельной площади поверхности активного углеродного материала, проведение патентного поиска. На основании полученных данных определены оптимальные параметры замедленного коксования и активации для получения высокопористого углеродного материала.

Апробация диссертационной работы проведена на научных конференциях международного и всероссийского уровня:

1. Международная научно-практическая конференция имени Д.И. Менделеева, посвященная 90-летию профессора Р.З. Магарила, 25-27 ноября 2021 года (Тюменский индустриальный университет, 2021 год), тема доклада «Влияние параметров процесса замедленного коксования на качество получаемого после активации нефтяного кокса высокопористого углеродного материала»;

2. XV международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов "Актуальные проблемы науки и техники - 2022", 28 марта – 1 апреля 2022 года (Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2022 год), тема доклада «Влияние сырья и давления замедленного коксования на активацию нефтяного кокса КОН»;

3. Научная конференция студентов и молодых ученых Горного университета "Полезные ископаемые России и их освоение", 25-30 апреля 2022 года (Санкт-Петербургский Горный университет, 2022 год), тема доклада «Активация нефтяного кокса КОН с целью получения высокопористого углеродного материала»;

4. Международная научная конференция «Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология», 30 мая – 3 июня 2022 года (Белгородский государственный технический университет, 2022 год), тема доклада «Переработка

низкокачественного сернистого нефтяного кокса с получением углеродного сорбента»;

5. IV всероссийская научно-практическая конференция "Технологии переработки отходов с получением новой продукции", 29 ноября – 2 декабря 2022 года (Вятский государственный университет, 2022 год), тема доклада «Получение высокопористого углеродного материала из высокосернистого нефтяного кокса»;

6. XVIII международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования», 16-20 мая 2022 года (Санкт-Петербургский Горный университет, 2022 год), тема доклада «Активация нефтяного кокса КОН с целью получения высокопористого углеродного материала».

В диссертации Царевой Анны Андреевны отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от: старшего научного сотрудника лаборатории глубокой переработки угля ФИЦ УУХ СО РАН, к.ф.-м.н. **И.Ю. Зыкова**; начальника отдела научно-технического развития и управления качеством ООО «Газпромнефть Марин Бункер», к.т.н. **Р.Р. Султанбекова**; заместителя генерального директора по науке АО «ВНИИ НП», д.х.н. **П.А. Никульшина** и начальника отдела контроля качества и физических методов исследования АО «ВНИИ НП», к.х.н. **С.В. Таразанова**; профессор кафедры инженерной химии и промышленной экологии Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, д.т.н., профессор **Р.Ф. Витковской** и заведующего кафедрой теоретической и прикладной химии, директора института прикладной химии и экологии Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, д.х.н., профессора **Н.П. Новоселова**; профессора кафедры технологии нефте- и углехимических производств Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), д.х.н., профессора **А.А. Гайле**; профессора кафедры промышленной экологии Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова, д.т.н., профессора **С.В. Свергузовой**; профессора кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, д.т.н., профессора **И.А. Почиталкиной**.

Во всех отзывах дана положительная оценка диссертационной работы, отмечены актуальность темы, научная новизна и практическая значимость

проведенных исследований. Вместе с тем, в отзывах содержатся следующие вопросы и критические замечания:

1. В цели работы упомянут абстрактный «механизм сорбции», что не может быть корректной целью без достаточной конкретизации, следовало бы написать «особенностей сорбции». В работе показана лишь физическая природа адсорбции большинства газов на углеродной поверхности и вклад диффузии при сорбции на пористых объектах (**к.ф-м.н. И.Ю. Зыков**).

2. В тексте автореферата не указано, каким методом определена площадь удельной поверхности образцов. Если методом БЭТ, то лучше указать это, заменив «уд» на «БЭТ» (**к.ф-м.н. И.Ю. Зыков**).

3. В тексте автореферата не указано количество активирующего агента (КОН) использованного для получения активированного кокса. В таблице 2 приводятся только цифры от 1% до 3% калия в продукте. В итоге не ясна степень очистки продукта от КОН в предлагаемой установке (**к.ф-м.н. И.Ю. Зыков**).

4. За счет чего меньшее количество ароматических соединений в сырье приводит к образованию материала с меньшей пористостью? (**к.т.н. Р.Р. Султанбеков**)

5. Почему не рассматривалось влияние температуры замедленного коксования на характеристики получаемого материала? (**к.т.н. Р.Р. Султанбеков**)

6. С чем связано уменьшение содержания серы в активированном нефтяном коксе с увеличением «жесткости» основания? (**д.х.н. П.А. Никульшин и к.х.н. С.В. Таразанов**)

7. Чем обосновано использование предложенных автором моделей для расчета термодинамических и кинетических параметров системы? (**д.т.н. Р.Ф. Витковская и д.х.н. Н.П. Новоселов**)

8. В автореферате не было необходимости в заключении приводить 13 пунктов. Их следовало обобщить до 6-7 (**д.т.н. Р.Ф. Витковская и д.х.н. Н.П. Новоселов**).

9. В научной новизне, теоретической и практической значимости работы необходимо указать исследованные диапазоны физико-химических параметров, приводить установленные значения текстурных параметров, а также в заключении концентрацию серы в готовом сорбенте, что позволяет сопоставить характеристики сорбентов, на основании которых делаются рекомендации о их практическом использовании (**д.т.н. И.А. Почиталкина**).

10. Для объективной оценки экспериментальных данных целесообразно указывать доверительные интервалы (**д.т.н. И.А. Почиталкина**).

11. В автореферате отсутствует обоснование актуальности выбора сорбируемых компонентов, возможно, оно приведено в диссертации (**д.х.н. А.А. Гайле**).

12. Значения термодинамических функций сорбции приведены с завышенной точностью – до четырех значащих цифр (**д.х.н. А.А. Гайле**).

13. Под объектом исследования понимается то явление (процесс), которое создает изучаемую проблемную ситуацию и существует независимо от исследователя. Основным отличием предмета исследования от объекта является то, что предмет исследования является частью объекта (д.т.н. С.В. Свергузова).

14. Почему, по мнению автора, при активации нефтяного кокса NaOH образуется больше мезопор и меньше микропор, чем при использовании в качестве активирующего агента КОН? (д.т.н. С.В. Свергузова).

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается наличием исследований и публикаций по теме диссертационной работы и их компетентностью в области диссертационного исследования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана методика активации высокосернистого нефтяного кокса с целью получения высокопористого углеродного материала, который может быть использован в качестве сорбента;

предложены значения параметров замедленного коксования, такие как состав сырья и давление, которые позволят получить активированный продукт с наиболее подходящими физико-химическими свойствами для применения продукта в качестве сорбента;

доказана эффективность предложенного метода переработки высокосернистого нефтяного кокса с получением высокопористого углеродного материала с низким содержанием серы и возможность применения последнего в качестве углеродного сорбента; доказано, что сорбция на активированном нефтяном коксе носит физический характер, а скорость процесса лимитируется диффузией;

введена новая схема утилизации высокосернистого нефтяного кокса с получением товарной продукции – углеродного сорбента.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана возможность применения активированного нефтяного кокса в качестве углеродного сорбента, а также установлена связь состава сырья и давления замедленного коксования с физико-химическими свойствами пористого углеродного материала, получаемого из нефтяного кокса методом химической активации;

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) **использован** комплекс независимых экспериментальных методов анализа свойств и

состава веществ, а также методы математической обработки полученных результатов;

изложены доказательства улучшения свойств нефтяного кокса после активации и возможности применения активированного нефтяного кокса в качестве углеродного сорбента;

раскрыты условия проведения процесса замедленного коксования для получения нефтяного кокса с высокой пористостью и удельной площадью поверхности после активации, а также кинетические и термодинамические параметры сорбции этанола и углекислого газа на полученном материале;

изучены влияние активирующего агента, сырья и давления замедленного коксования на физико-химические свойства активированного нефтяного кокса, а также сорбционные характеристики полученного материала;

проведена модернизация метода утилизации низкокачественного высокосернистого нефтяного кокса, получаемого на установке замедленного коксования, с получением высокопористого углеродного материала, который может быть использован в качестве углеродного сорбента.

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

разработан и внедрен в 2022 году в деятельности АО «Омский каучук» (акт о внедрении от 10.06.2022 г.), в том числе в рамках выполнения работ по договору о НИР № 21039хд от 05.04.2021, метод получения пористых углеродных материалов при переработке фенольной смолы;

определены перспективы практического применения полученных результатов для определения условий проведения процесса замедленного коксования с последующим получением высокопористого углеродного материала из нефтяного кокса, который может быть использован в качестве углеродного сорбента;

создан методический инструментарий для оценки пористости активированного нефтяного кокса по составу исходного сырья и условиям проведения процесса замедленного коксования;

представлены предложения по использованию результатов исследования компаниями, осуществляющими деятельность в сфере переработки нефтяного сырья, в том числе нефтеперерабатывающими заводами, имеющими установку замедленного коксования.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ результаты получены на сертифицированном оборудовании, достоверность полученных данных подтверждается их сходимостью при проведении параллельных измерений;

теория построена на современных исследованиях в области активации углеродных материалов и изучении их сорбционных свойств, включая модели расчета термодинамических и кинетических параметров сорбции, исследование методологических подходов к активации нефтяного кокса и изучению его физико-химических свойств; согласуется с опубликованными научными работами по теме диссертации;

идея базируется на использовании низкокачественного нефтяного сырья для получения углеродных сорбентов для органических веществ и газов;

использованы общенаучные методы сравнения, анализа и синтеза, а также модели расчета кинетических и термодинамических параметров сорбции;

установлено соответствие полученных результатов поставленной цели исследования и отсутствие противоречий выводов и рекомендаций соискателя положениям теоретико-методологической базы по теме диссертации;

использованы современные методы сбора, обработки и анализа отечественной и зарубежной литературы по теме исследования.

Личный вклад соискателя состоит в постановке цели и формулировке задач диссертационного исследования; анализе зарубежной и отечественной литературы по теме исследования; выборе методов и инструментов исследования; проведении экспериментальных исследований по активации нефтяного кокса и изучении его сорбционных свойств; обработке полученных экспериментальных данных, расчете кинетических и термодинамических параметров системы; разработке технологической схемы активации нефтяного кокса с обоснованием выбора сырья и условий проведения замедленного коксования для получения высокопористого углеродного материала после активации.

В ходе защиты диссертации критических замечаний высказано не было.

Соискатель Царева А.А. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию по обоснованию положений диссертационной работы.

На заседании 26 сентября 2024 года диссертационный совет принял решение присудить Царевой Анне Андреевне ученую степень кандидата технических наук за установление связи состава сырья и давления замедленного коксования, а также вида активирующего агента, с физико-химическими свойствами активированного нефтяного кокса; установление возможности применения активированного нефтяного кокса в качестве углеродного сорбента для органических веществ и газов, что позволит расширить сырьевую базу для получения углеродных сорбентов в РФ.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 13 человек, из них 9 докторов наук (по научной специальности рассматриваемой диссертации), участвовавших в заседании, из 18 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 13, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета



Карапетян
Кирилл Гарегович

Герасимов
Андрей Михайлович

26.09.2024 г.