

О Т З Ы В

официального оппонента

доктора технических наук, профессора Николаевой Ларисы Андреевны
на диссертационную работу

АРДУАНОВОЙ АННЫ МИХАЙЛОВНЫ на тему:

**«РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ УТИЛИЗАЦИИ ЖИДКИХ ОТХОДОВ
ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ ПРОИЗВОДСТВ»** на соискание учёной
степени кандидата технических наук по специальности 1.5.15. Экология

Актуальность темы диссертации

Утилизация жидких отходов, а именно отработанных варочных щелоков и сточных вод, на предприятиях целлюлозно-бумажного комплекса (ЦБК) является одной из сложно решаемых экологических и технологических проблем. Разработка способов локальной очистки сточных вод, содержащих биорезистентные лигносульфонаты (ЛС), и одоранты – меркаптаны и сероводород имеет важное значение в решении этих проблем. Для очистки таких сточных вод применяются различные физико-химические методы: озонирование, коагуляция и флокуляция с использованием ряда реагентов. Выбор реагентов определяется эффективностью и экономической целесообразностью их применения.

Флотационные методы, применяемые для очистки сточных вод от ЛС, недостаточно исследованы. Поэтому использование реагентной флотации позволяет снизить дозы реагентов и увеличить эффективность очистки воды.

Одним из направлений утилизации органических отходов является их термическая переработка с получением сорбционных материалов, при этом эти отходы вовлекаются в ресурсо- и энергосберегающие технологии рекуперации энергии и консервации углерода.

В диссертационной работе Ардуановой А.М. представлены:

- результаты исследований по очистке промывных сточных вод от ЛС методами реагентной обработки: коагуляции и флокуляции, напорной флотации. Обоснован выбор реагентов, оптимальные параметры проведения процесса;
- способ утилизации упаренных щелоков производства сульфитной целлюлозы с получением углеродных сорбентов методами термохимического пиролиза, результаты исследования их сорбционных свойств, возможность их применения для очистки сточных вод целлюлозно-бумажных

предприятий, что определяет актуальность темы диссертации и решаемых соискателем задач.

Общая характеристика работы

Цель работы – снижение негативного воздействия целлюлозно-бумажного комплекса на гидросферу созданием экологически безопасных способов утилизации жидких отходов производства целлюлозы.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие задачи:

- проведен анализ условий образования щелоков и промывных сточных вод при получении целлюлозы сульфитным методом и дана экологическая оценка их воздействия на гидросферу;
- определены факторы, влияющие на эффективность очистки промывных вод производства целлюлозы от ЛС и серосодержащих соединений методами реагентной обработки: коагуляции и флокуляции. Обоснован выбор реагентов и условий проведения процесса;
- исследован процесс очистки промывных сточных вод от лигносульфонатов методом реагентной напорной флотации. Выявлены факторы, влияющие на эффективность процесса и обоснованы оптимальные параметры проведения процесса;
- разработан способ утилизации упаренных щелоков производства сульфитной целлюлозы с получением углеродных сорбентов методом термохимического пиролиза, исследованы сорбционные свойства и параметры пористой структуры полученных образцов. Обоснована возможность их использования для очистки сточных вод целлюлозно-бумажных предприятий;
- разработаны технические решения по локальной очистке промывных сточных вод производства сульфитной целлюлозы и получения углеродного сорбента, представлена эколого-экономическая оценка разработанных технических решений.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и заключения, содержит список литературы из 130 источников и 1 приложения. Текст изложен на 140 страницах, который включает в себя 44 рисунка и 25 таблиц. Библиографический список насчитывает 130 наименований цитируемых работ, из них 20 иностранных авторов.

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

В первой главе проведен анализ условий образования жидких отходов производства целлюлозы сульфитным способом, анализ технологии очистки сточных вод этих предприятий, а также экологическая оценка их воздействия на объекты гидросферы. Представлен анализ результатов мониторинга водных объектов в зоне воздействия ряда целлюлозно-бумажных предприятий, который показал, что по удельному комбинаторному индексу загрязнения воды (УКИЗВ) природные воды соответствуют 3-му классу качества воды разряду «б» - «очень загрязненная».

Проведен анализ научно-технической информации по способам очистки сточных вод от ЛС и переработки лигниносодержащих отходов с получением из них углеродных сорбентов.

Во второй главе описаны методы и методики проведения исследований по очистке промывных сточных вод и утилизации уларенных щелоков (жидких ЛС). Представлены основные характеристики и состав этих жидких отходов производства целлюлозы. ЛС представляют собой сложные высокомолекулярные соединения ароматической природы, основной структурной единицей которых является фенилпропановое звено, соединенное с сульфогруппой.

Определение электрокинетического потенциала осуществлялось на приборе «Zetasizer Nano ZS» (Malvern Instruments Ltd, Германия), кинетический анализ процесса сушки - на анализаторе влажности НХ204 фирмы METTLER TOLEDO (Швейцария), термический анализ (ДСК, ТГ), параметров пористой структуры сорбентов - на анализаторе сорбции газов NOVA – 1200e (США), элементный анализатор EuroEA3028-НТ (Италия).

Третья глава диссертационной работы посвящена исследованию процесса очистки промывных сточных вод от ЛС и серосодержащих соединений методами коагуляции, флокуляции, реагентной напорной флотации. Автором исследованы коагуляционные свойства промывных сточных вод, что позволило обосновать пару коагулянт-флокулянт для выбора их эффективной очистки и выбрать оптимальные условия проведения процесса: коагулянт-железный купорос, катионные флокулянты серии «РусФлок-504» или «Праестол-810», рН = 8,7-9,0; доза коагулянта – 250-300 мг/дм³ по иону железа (II), доза флокулянта – 1,5-2,5 мг/дм³; время отстаивания взвешенных веществ 30 мин.

ЛС обладают высокой поверхностной активностью, что позволило предположить возможность их применения для очистки воды от этих соединений методом флотации. Эксперименты проводили на модельной

лабораторной установке, исследовалось влияние размера пузырьков воздуха и скорости подачи водо-воздушной смеси на степень очистки воды от ЛС. Установлены факторы, влияющие на эффективность очистки промывных сточных вод от лигносульфонатов методом напорной флотации и условия проведения процесса: рН=9, размер пузырька воздуха не более 30 мкм, доза коагулянта 150 мг/дм³, длительность обработки -15 мин. Сравнительный анализ применения коагуляционных методов и реагентной напорной флотации для очистки промывных сточных вод от лигносульфонатов показал, что проведение процесса в установленном режиме позволяет в два раза снизить дозы реагентов.

В четвертой главе исследованы процессы по переработке упаренных щелоков с получением углеродных сорбентов методом термохимического пиролиза. Разработан способ получения углеродного сорбента на основе жидкого лигносульфоната (ЖЛС) в присутствии активатора -гидроксида калия: соотношение ЖЛС: КОН = 10:1, температура пиролиза 800 °С, время контакта -60 минут. При этом выход углеродного сорбента составляет - 29 %. Углеродный сорбент по основным характеристикам не уступает промышленным образцам активированного угля, полученным из растительного сырья. Установлена сорбционная активность образцов по отношению к ЛС, в зависимости от исходной концентрации 50-100 мг/дм³ сорбционная емкость составляет 40-50 мг/г.

Представлены характеристики сорбционной активности полученных образцов углеродных сорбентов, а также параметры их пористой структуры. Показано, что полученные сорбенты могут быть использованы для доочистки сточных вод от ЛС.

В пятой главе представлены технические решения по разработке локальной очистки промывных сточных вод от ЛС, взвешенных веществ и серосодержащих соединений. Предлагается использовать радиальный многосекционный флотофильтр напорного типа, в котором вода последовательно циркулирует по секциям, и происходит очистка промывных сточных вод методами коагуляции, реагентной напорной флотации, фильтрации через песчаную загрузку и сорбции. В качестве сорбента предполагается использовать сорбент, полученный термохимическим пиролизом. Представлены технологические расчеты аппарата. Промывные воды возвращаются в технологический цикл, что снижает негативное воздействие на объекты окружающей среды. В этой главе представлена разработанная функциональная модель и материальный баланс из упаренных

щелоков методов термохимического пиролиза в присутствии гидроксида калия. Проведена технико-экологическая оценка разработанного способа. Расчеты технико-экономических показателей представленной технологии локальной очистки промывных сточных вод для предприятия Пермского края производительностью 70 м³/час показали, что капитальные затраты составят - 8 873 920 руб, эксплуатационные - 7 804 538,4 руб/мес.

В приложении к работе представлены результаты апробирования полученных результатов исследования.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций

Обоснованность научных положений и выводов работы не вызывают сомнений, так как они базируются на известных физико-химических законах, не противоречат данным научно-технической информации и подтверждаются лабораторными экспериментальными исследованиями.

Достоверность и научная новизна результатов

Экспериментальные исследования и контроль процессов очистки сточных вод проводились по методикам, принятым в практике очистки жидких отходов и сточных вод, утилизации отходов с получением углеродных материалов, использовании апробированных методик экспериментальных исследований и физико-химических методов анализа, проведенных на современном аналитическом оборудовании. Обработку полученных результатов проводили с применением математического и статистического анализа данных (MS Excel, STATISTICA V. 13.5.0). Полученные результаты лабораторных исследований апробированы в опытно-промышленных условиях, что позволило соискателю получить достоверные результаты.

Соискателем впервые получены следующие результаты:

1. Установлены закономерности процесса реагентной флотационной очистки лигнинсодержащих промывных сточных вод с использованием флотаторов напорного типа и основные факторы, влияющие на эффективность процесса: скорость подачи водовоздушной смеси, давление, размер воздушного пузырька, время контакта. Обоснованы оптимальные условия очистки от лигносульфонатов методом реагентной напорной флотации: рН=9, размер пузырька воздуха не более 30 мкм, доза коагулянта 150 мг/дм³, длительность обработки - 15 мин.

2. Впервые предложен способ термохимической утилизации жидких лигносульфонатов с получением микропористого углеродного сорбента, заключающийся в обработке упаренных щелоков гидроксидом калия в

соотношении ЛС: КОН = 10:1, гранулировании методом окатывания и термоборботке гранул при температуре 800 °С в течение 60 минут. Полученные образцы по сорбционным свойствам сопоставимы с известными промышленными марками АУ, полученными из растительного сырья (БАУ и АГ-3).

3. Доказана возможность использования полученных образцов углеродных сорбентов для глубокой очистки сточных вод от лигносульфонатов. Установлены закономерности процесса извлечения лигносульфонатов; изотерма адсорбции ЛС аппроксимируется уравнением Ленгмюра.

Значимость результатов для науки и практики

Соискателем предложены эффективные способы снижения экологического воздействия на объекты окружающей среды в результате разработки способов утилизации жидких отходов целлюлозно-бумажных производств за счет создания локальной очистки промывных сточных вод с возвратом очищенной воды в технологический цикл, который включает очистку этих вод реагентной напорной флотацией и адсорбции на углеродных сорбентах, полученных при переработке упаренных щелоков методом термохимического пиролиза.

Полученные результаты имеют практическую значимость.

Соискателем разработана функциональная модель и материальный баланс процесса производства углеродного сорбента из лигниносодержащих отходов методом термохимического пиролиза в присутствии гидроксида калия.

Оценка содержания диссертации

Диссертация написана грамотным литературным языком с использованием научных и инженерных терминов. В работе проведен подробный анализ существующих условий образования жидких отходов целлюлозно-бумажного производства, способов и методов очистки промывных сточных вод от ЛС, а также процессов переработки упаренных щелоков получением углеродных сорбционных материалов, достаточно подробно описаны методики проведения экспериментальных исследований. Результаты экспериментов и их обсуждения убедительны и согласуются с представленным графическим материалом. Материал изложен последовательно и логично.

Вместе с тем по диссертационной работе имеются несколько замечаний:

1. Непонятно, каким образом сравниваются эффективности очистки сточных вод от лигносульфонатов методом реагентной напорной флотации при разных дозах коагулянтов $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, т.к. при подаче водовоздушной смеси Fe^{2+} самопроизвольно доокисляется до катиона Fe^{3+} ?

2. Каким образом при очистке сточных вод напорной флотацией происходит утилизация флотолены (рис. 3.9) и плама, образующегося после коагуляции с флокуляцией?

3. Почему не представлена технологическая схема очистки сточных вод целлюлозно-бумажного производства? Представленная на рис. 5.1 система очистки этих сточных вод является малоинформативной.

4. Каким образом предполагается проводить регенерацию гранулированных углеродных сорбентов после очистки сточных вод целлюлозно-бумажного производства?

5. При выборе коагулянта и определении его оптимальной дозы для очистки от взвешенных веществ принимают во внимание интервал pH гидролиза солей. Для сульфата алюминия наиболее эффективна слабокислая среда. В табл. 3.2 принимается выбранное значение $\text{pH}=8,5-9,0$.

6. Не произведен расчет стоимости очистки 1 м³ сточной воды по предложенной технологической схеме очистки. Нет расчета стоимости 1 т получаемого углеродного сорбента.

Отмеченные недостатки в целом не влияют на общую положительную оценку работы Ардуновой А.М. и не снижают научную и практическую значимость проведенного исследования.

Публикации, отражающие основное содержание диссертации

По материалам диссертационной работы опубликовано 7 печатных работ, из них 4 статьи в журнале из перечня рекомендованного ВАК РФ, в том числе 3 из них опубликованы в изданиях, индексируемых в международных реферативных базах: Scopus, GeoRef, Chemical Abstracts.

Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации.

Заключение

Диссертационная работа **АРДУАНОВОЙ АННЫ МИХАЙЛОВНЫ** по форме и содержанию отвечает требованиям, установленным «Положением о присуждении ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842, и Порядком присуждения ученых степеней в ПНИПУ, утвержденным приказом ректора ПНИПУ от 28.05.2024 № 27-О, предъявляемых к

диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, АРДУАНОВА АННА МИХАЙЛОВНА, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.5.15. Экология и ее автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 1.5.15. Экология.

Официальный оппонент,
доктор технических наук по специальности 03.02.08 «Экология (в химии и нефтехимии)», профессор, заведующая кафедрой «Инженерная экология и безопасность труда» ФБГОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет»,



Николаева
Лариса Андреевна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный энергетический университет», кафедра «Инженерная экология и безопасность труда»
Почтовый адрес: .420066, Казань, ул. Красносельская, д.51
Тел.: +7-843-519-43-24
E-mail: ie_kgeu@mail.ru

Подпись доктора технических наук, профессора, заведующей кафедрой «Инженерная экология и безопасность труда» ФБГОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет»



Николаевой Ларисы Андреевны заверяю:

Ведущий специалист по кадрам
Хабибрахманова О. А.

