

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Ардуановой Анны Михайловны «Разработка способов утилизации жидких отходов целлюлозно-бумажных производств», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.5.15. «Экология»

### Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа Ардуановой А.М., посвященная разработке способов утилизации жидких отходов целлюлозно-бумажных производств является своевременной и актуальной.

**Научная новизна работы** состоит в установлении закономерности процесса реагентной флотационной очистки лигнинсодержащих промывных сточных вод с использованием флотаторов напорного типа и основных факторов, влияющих на эффективность процесса: скорость подачи водовоздушной смеси, давления, размера воздушного пузырька, времени контакта.

Научная новизна выражается в следующем:

- обоснованы оптимальные условия очистки от лигносульфонатов методом реагентной напорной флотации: рН=9, размер пузырька воздуха не более 30 мкм, доза коагулянта 150 мг/дм<sup>3</sup>, длительность обработки - 15 мин.

- 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).

- 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.

**Достоверность научных результатов** и выводов диссертационной работы обеспечивается применением аттестованных методик, стандартных методов исследования и средств измерений, достаточным количеством экспериментальных данных, современными методами исследования, статистическим анализом и интерпретацией полученных результатов с использованием современных методов обработки данных.

Представленные выводы по работе в целом правильно отражают полученные в диссертации результаты исследований и выглядят вполне обоснованными. В работе отсутствуют противоречия с научными представлениями и закономерностями, изложенными в литературе по теме исследования.

Иллюстративный материал дает наглядное представление о проведенных исследованиях. При изложении материала автор приводит

ссылки на рисунки и таблицы.

### **Практическая значимость работы**

определяется разработанными технологическими решениями по разработке способов утилизации жидких отходов целлюлозно-бумажных производств.

Разработанные технические решения по локальной очистке промывных сточных вод коагуляционно-флокуляционными методами апробированы на ООО «Прикамский картон» (г. Пермь).

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта № FSNM-2020-0024 «Разработка научных основ экологически чистых и природоподобных технологий и рационального природопользования в области добычи и переработки углеводородного сырья»

### **Анализ структуры диссертации**

Диссертационная работа является логически завершенным исследованием, состоящим из введения, пяти глав, списка условных обозначений и сокращений, заключения, списка использованной литературы из 130 наименований отечественных и зарубежных авторов и 1 приложения. Работа изложена на 141 странице машиннописного текста, включает в себя 43 рисунка и 25 таблиц.

#### **Анализ содержания диссертации**

**Во введении** обоснована актуальность и основные направления исследования, сформулированы цель, задачи, научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы, положения, выносимые на защиту, а также апробация результатов исследований.

**В первой главе** проведен анализ условий образования жидких отходов, образующихся при получении целлюлозы сульфитным методом. К таким отходам относятся промывные сточные воды и сульфитный щелок. Автором проведена экологическая оценка воздействия жидких отходов на объекты гидросферы, так как они содержат ригорезистентные лигносульфонаты и негативно сказываются на работе очистных сооружений.

Проведенный литературный обзор по проблеме очистки сточных вод от лигносульфонатов показал, что применяются методы озонирования, коагуляции и флокуляции. Использование коагулянтов для очистки сточных вод от лигносульфонатов, в литературе не достаточно изучен.

Делается вывод, что вовлекать отходы ЦБК в ресурсные и энергетические циклы с использованием способов рекуперации энергии и консервации углерода является актуальной задачей. Проведен литературный и патентный поиск по получению углеродных сорбентов из биомассы отходов, обоснована возможность переработки упаренных щелоков с получением углеродных сорбентов.

**Во второй главе** приводятся методики проведения экспериментов и характеристика объектов исследования.

В работе использованы высокотехнологичные методы анализа, такие

как методы термической гравиметрии (ТГ), дифференциального термического анализа (ДТА) сканирующей калориметрии (ДСК), автоматический анализатор пористой структуры и определения  $\zeta$ -потенциала на анализаторе «Zetasizer Nano ZS», что гарантирует высокую точность и достоверность результатов.

Дана исчерпывающая характеристика объектов исследования.

**Третья глава посвящена** результатам исследований процессов очистки промывных сточных вод от лигносульфонатов и серосодержащих соединений методами коагуляции, флокуляции, реагентной напорной флотации. Особым достоинством работы являются исследования коагуляционно-флокуляционной очистки с использованием флокулянтов марки «Праестол» с различной ионогенной способностью: катионный - «Праестол-810», анионный «Праестол-2530» и неионогенный «Праестол 2500», и флокулянты российского производства серии «РусФлок»: «РусФлок - 504» и «РусФлок – 578», отличающиеся молярной массой и зарядом.

В работе приведен сравнительный анализ результатов экспериментов по коагуляционно-флокуляционной и флотационной очистке промывных вод от лигносульфонатов, который показал преимущества флотационной очистки, и сокращения продолжительности очистки с 30 мин до 15, а также снизить дозы коагулянта в 2 раза.

**В четвертой главе** автор предлагает решения проблемы по утилизации упаренных щелоков с целью получения углеродных сорбентов путем термохимического пиролиза. Предложено использовать добавки реагентов: NaOH, KOH и CaO для снижения процесса карамелизации при сушке щелоков. Подобрано оптимальное количество гидроксида калия, которое составляет 8-10 г/дм<sup>3</sup>, pH=7,5 в этом случае скорость сушки увеличивается в 2 раза. Полученные кривые ТГ и ДСК образца ЖЛС позволили определиться с параметрами исследований по утилизации ЖЛС: скорость нагрева - 10 °С/мин, температура пиролиза 600 - 800 °С.

Технология получения углеродных сорбентов следующая: образцы ЖЛС смешивали в определённом соотношении с порошкообразным гидроксидом калия, подвергали гранулированию методом окатывания, с последующим термолизом в инертной среде при заданных условиях. Полученные термообработанные образцы охлаждали, отмывали водой до нейтральной реакции среды, сушили при T=105°C до постоянной массы.

Образец УСЛ-6 характеризуется развитой однородной микропористой структурой, представленной в основном микропорами, размером 0,81 нм. Свойства полученного образца сопоставимы с промышленным древесным АУ марки БАУ. Сравнение характеристик, разрабатываемого сорбента с уже имеющимися на рынке, можно сказать, что сорбент отличается большее количество микропор и полуширина микропор и разрабатываемый сорбент может быть использован для доочистки сточных вод от лигносульфонатов.

**В пятой главе** описаны технические решения по разработке локальной очистки промывных сточных вод от лигносульфонатов, взвешенных веществ и серосодержащих соединений. В качестве основного

аппарата автором предлагается использовать радиальный многосекционный флотофильтр напорного типа, 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. Производительность достигнута – 70 м<sup>3</sup>/час; эффективность очистки составляет 90 %.

Достоинством разработанной технологии является возможность возврата очищенных промывных сточных вод в технологический цикл и, соответственно, снижение негативного воздействия на объекты гидросферы. Проведенные расчеты технико-экономических показателей разработанной технологии локальной очистки промывных сточных вод для предприятия Пермского края производительностью 70 м<sup>3</sup>/час показали, что капитальные затраты составят - 8 873 920 руб., эксплуатационные - 7 804 538,4 руб/мес.

**В заключении** сформулированы основные результаты и выводы по работе. Выводы диссертации соответствуют поставленным задачам и полученным в работе результатам, содержательны и имеют научную ценность.

**В приложении** представлен акт приемки результатов ООО «Прикамский картон», что подтверждает практическую значимость результатов исследования.

Результаты диссертационной работы апробированы на всероссийских и международных конференциях, а также представлены в 7 печатных работах, основные результаты отражены в 4 статьях в журналах, включенных в перечень ведущих рецензируемых научных изданий, в том числе 3 - в изданиях, индексируемых в международных реферативных базах: Scopus, Chemical Abstracts, GeoRef. В целом диссертационную работу Ардуановой Анны Михайловны отличает многообразие проведенных исследований и высокий уровень выполнения.

**Автореферат** и публикации автора достаточно полно отражают содержание рассматриваемой диссертации.

В целом диссертация и автореферат написаны грамотно и хорошим научным языком, однако имеются некоторые замечания:

1. В работе имеется ряд неточностей в оформлении, в частности:
  - в оглавлении нарушена нумерация, в частности отсутствует раздел 1.3 главы 1 и раздел 2.2 главы 2;
  - на с. 47 на рис. 2.3 не указана размерность величины  $C$  по оси ординат;
  - на с. 68 и 69 рис. 3.4 и 3.5 не верно указана размерность величины цветности;
  - на с. 69 рис. 3.5 не верно указана подпись к рисунку, следует указать «влияние *дозы* флокулянта на очистку промывных вод по величине ХПК и цветности при использовании в качестве коагулянта сульфата железа (III)»;
  - на с. 87 рис. 4.2 ось абсцисс обозначена с излишней точностью до сотых;
  - на стр. 99, таблица 4.3 сорбционная емкость по йоду указана как мг/г, автор в разделе 2 ссылается на ГОСТ 6217-74, в данном документе размерность другая;

- на стр. 104, m – масса адсорбента, не указана единица измерения;
  - рис. 2.3 концентрация представлена мг/л, в остальных случаях по тексту мг/дм<sup>3</sup>.
  - стр. 105 рисунок 4.9 – пропущено слово «рисунок»
2. Литературный обзор по получению углеродных сорбентов охватывает публикации 2013 года и более поздние, желательно было бы привести результаты исследований за последние 5 лет.
  3. В работе при представлении результатов исследований в табличном и графическом виде в большинстве случаев отсутствует показатель точности.
  4. В описании методик исследования не указаны модели вспомогательного оборудования, что представляет определенную сложность при оценке правильности подбора оборудования.
  5. При описании характеристик объектов исследования в разделе 2 не указано происхождение отходов (упаренные щелоки, промывные воды)
  6. При получении углеродного сорбента используется большой объем воды на промывку (1000 кг) возможно ли снизить количество потребляемых ресурсов?
  7. При расчете эксплуатационных затрат не указано цены какого года использованы для расчета.

Высказанные замечания не являются принципиальными и не влияют на общую положительную оценку диссертации.

### **Заключение**

Диссертационная работа «Разработка способов утилизации жидких отходов целлюлозно-бумажных производств» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой изложены научно обоснованные технические и технологические решения по утилизации жидких целлюлозно-бумажных производств, что имеет существенное значение в решении проблемы утилизации промышленных отходов и минимизации негативного антропогенного воздействия на окружающую среду.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.5.15. «Экология» пункту: п. 5. «Разработка экологически безопасных технологий и материалов, процессов подготовки и повышения качества продукции, утилизации промышленных отходов».

Представленная работа 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»".

Я, Смятская Юлия Александровна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку

Официальный оппонент

Кандидат технических наук, доцент

Специальность: 03.02.08. Экология (в химии и нефтехимии)

доцент Высшей школы биотехнологий и пищевых производств

ФГАОУ ВО «Санкт-петербургский политехнический

университет Петра Великого»

14.11.2024



Почтовый адрес

195251 Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29 литера Б

e-mail: [Smyatskaya\\_yua@spbstu.ru](mailto:Smyatskaya_yua@spbstu.ru)

Web- сайт: <https://www.spbstu.ru/>