

## **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

доцента кафедры «Технологии в энергетике и нефтегазопереработке»  
ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет»,  
доктора технических наук Николаевой Ларисы Андреевны на диссертационную  
работу **Атановой Анны Сергеевны** «Утилизация полимерных отходов,  
содержащих фенолформальдегидные смолы, с получением сорбентов для  
очистки вод нефтехимических предприятий», представленную на соискание  
ученой степени кандидата технических наук по специальности  
03.02.08 – Экология (химия и нефтехимия)

**Актуальность темы диссертации.** В «Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года» (утв. распоряжением Правительства РФ от 25 января 2018 г. № 84-р) было отмечено, что несанкционированное размещение отходов производства и потребления на полигонах существенно увеличивает экологическую и санитарно-эпидемиологическую опасность территорий в зоне расположения данных объектов.

Утилизация полимерных отходов является серьезной экологической проблемой. Отходы текстолита и древесностружечные плиты (ДСтП) складываются на полигонах твердых коммунальных отходов, биохимическая, фото-и химическая деструкция которых сопровождается выделениями токсичных примесей (формальдегид, фенол, бензол) в объекты окружающей среды. В настоящее время эти полимерные отходы утилизируются термической конверсией с получением недорогих углеродных сорбентов (УС). Поэтому получение этих сорбентов с определенными технологическими свойствами является актуальной и перспективной задачей.

Одним из способов регулирования условий пиролитической деструкции этих отходов является проведение пиролиза в присутствии катализаторов. Катализаторы влияют на выход продуктов пиролиза, позволяют снизить температуру и увеличить скорость деструкции углеводородов.

Комплексное исследование процессов термической и каталитической переработки отходов текстолита и ДСтП позволяет разработать получение углеродных сорбентов экологического назначения. Это позволит решить проблемы их утилизации и возможности применения для очистки сточных вод от ароматических органических соединений.

### **Научная новизна исследования**

заключается в определении влияния условий проведения пиролиза отходов текстолита и активации карбонизатов гидроксидом калия на выход,

пористую структуру, сорбционные свойства углеродных сорбентов. Доказана возможность получения этих сорбентов по одностадийной технологии термохимическим пиролизом смеси, состоящей из полимерного отхода содержащего фенолформальдегидные смолы, и гидроксида калия. Определены условия процесса: температура 700°C, массовое соотношение отход:КОН – 1:(1-0,2), время выдержки при конечной температуре – 60 мин.

Установлено влияние катализаторов при низкотемпературном пиролизе отходов текстолита и ДСтП, в качестве которых использовали соли меди (I,II) и никеля (II), на выход параметры пористой структуры и сорбционные свойства полученных углеродных сорбентов. Определена оптимальная доза катализаторов, необходимая для формирования пористых углеродных сорбентов (2 масс. %).

Выявлено, что полученные образцы углеродных сорбентов эффективно очищают сточную воду от ароматических органических соединений.

**Теоретическая и практическая значимость** диссертационной работы заключается в разработке способа термохимического и каталитического пиролиза композиционных полимерных отходов, содержащих фенолформальдегидные смолы, и физико-химические основы технологии получения углеродных сорбентов экологического назначения.

Получен патент РФ на изобретение № 2616679 «Способ получения углеродного сорбента». Разработанные технические решения по получению сорбентов из отходов текстолита апробированы на АО «Сорбент» (г.Пермь), опытные образцы сорбентов применены для извлечения нефтепродуктов из буровых промывочных пластовых вод на буровых площадках ООО «Западно-Уральская Буровая Компания» (г.Пермь).

**Достоверность и обоснованность** полученных данных и выводов обеспечивается использованием сертифицированных методик измерений, государственных стандартов, принятых в адсорбционной технике. Использовано современное аналитическое оборудование. Полученные результаты лабораторных исследований апробированы в опытно-промышленных условиях.

**Анализ содержания диссертации.** Диссертационная работа, изложенная на 116 страницах, состоит из введения, 5 глав, выводы, заключения, списка цитируемой литературой, включающего 107 наименований, приложений, содержит 23 таблицы, 31 рисунок. Приложения содержат акты испытаний и внедрения.

Содержание работы изложено ясно, четким научным языком, диссертация стилистически выдержана.

**Во введении** представлены актуальность работы, научная новизна и определены цель и задачи.

**В первой главе,** представлены результаты анализа научных источников, который включает: научно-техническую и патентную литературу по теме научного исследования, обзор научно-технической информации по утилизации полимерных отходов и обоснован выбор способа переработки отхода с получением углеродных сорбентов. Показано, что на формирование пористой структуры углеродных сорбентов влияет строение структурного звена полимера. Проведен анализ научно-технической патентной информации по каталитическому пиролизу углеводородного сырья. Сформулированы направления исследований.

**Во второй главе,** описаны методы и методики проведения исследований, а также аналитическое оборудование используемое для определения параметров пористой структуры и контроля процессов термической утилизации отходов.

В качестве прекурсоров использованы отходы текстолита марки Б и отхода ДСтП средней плотности марки Р2 с влажностью не более 13%. Пористая структура УС определена на анализаторе сорбции газов – NOVA 1200e. Исследована поверхность образцов и определен элемент состав методом рентгеновского микроанализа.

**В третьей главе** исследованы закономерности термической переработки полимерных отходов текстолита и ДСтП с получением углеродных сорбентов. На основании результатов дифференциального термического анализа образцов текстолита и ДСтП в среде аргона, установлено, что процесс термической деструкции с образованием карбонизата протекает в интервале температур 400-550°C. Выход 50-55% от исходной массы образца.

Определено влияние длительности пиролиза на физико-химические и сорбционные свойства пиролизованных отходов текстолита. При длительности пиролиза 45 минут выход карбонизата составляет 57% суммарная пористость 0,47 см<sup>3</sup>/г.

Проведены исследования получения УС из отходов текстолита по двухстадийной технологии, включающей его пиролиз при температуре 600°C и активацию полученных пиролизатов гидроксидом калия при температуре 800°C или паром при 900°C. Оптимальное массовое соотношение пиролизат:КОН – 1:1, пиролизат:пар – 1:4. Установлено, что активация пиролизованных отходов текстолита гидроксидом калия позволяет получить однородный микропористый сорбент, который по параметрам пористой структуры и сорбционным свойствам сопоставим с известными марками активных углей.

Исследована термохимическая пиролитическая обработка дробленных образцов текстолита и ДСтП при температуре 750°C в присутствии гидроксида калия с получением углеродных сорбентов. Синтез сорбентов проходит в одну стадию, обоснованы основные параметры процесса температура 600-650°C,

скорость нагрева – 10°C / мин, выдержка при конечной температуре – 30 мин, массовое соотношение ДСтП:КОН – 1:0,2, текстолит:КОН – 1:1.

Проведены исследования каталитического пиролиза отходов текстолита и ДСтП в присутствии катализаторов солей никеля (II) или меди (I,II). представлена технология получения углеродных сорбентов, определено влияние дозы катализаторов на формирование пористой структуры и сорбционных свойств этих материалов. Температура пиролиза 600°C, оптимальная доза катализатора составляет 2 масс.%.

**В четвертой главе** представлены результаты исследований по применению разработанных углеродных сорбентов, полученных из текстолита и ДСтП для очистки сточных вод нефтехимических производств. Получены изотермы адсорбции фенола на углеродном сорбенте ФТД-КОН (1:1). Показано, что УС содержащий в структуре ионы никеля или меди проявляют бактерицидные свойства, что позволяет повысить эффективность биологической очистки сточных вод.

**В пятой главе** разработаны технические решения утилизации полимерных отходов, содержащих фенолформальдегидные смолы, с получением углеродных сорбентов, жидкого топлива, карбонатного кальция. Представлена операционная модель термокаталитической утилизации этих отходов. Рассчитан материальный баланс процесса синтеза УС методом термохимического пиролиза, приведены расчеты эколого-экономической эффективности разработанных технических решений по утилизации этих полимерных отходов.

**Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.**

Рекомендовать к внедрению разработанной технологии получения углеродных сорбентов и применения сорбентов УС-ФТД-КОН и УС-ДП-Ni для извлечения эмульгированных и растворенных нефтепродуктов из буровых промысловых пластовых вод на буровых площадках ООО «Западно-Уральская Буровая Компания» (г.Пермь).

**Замечания.** По диссертационной работе можно сделать следующие замечания:

1. При теоретическом анализе процессов парогазовой активации пиролизованных отходов текстолита в различных условиях рассчитаны значения  $\Delta G_T^0$  и  $K_p$ .  $\Delta G_T^0$  – характеризует возможное протекание ряда реакций. Какую информацию дает расчетное значение  $K_p$ ?

2. Чем объясняется выбор размеров адсорбционной колонки при проведении эксперимента в динамических условиях с использованием разработанных углеродных сорбентов?

3. В расчетах вместо термина «предотвращенный экологический ущерб» должен использоваться термин «предотвращенный экологический вред». Чем объясняется только расчет предотвращенного экологического вреда земельным ресурсам и отсутствует расчет предотвращенный экологического вред водным объектам при очистке от ароматических органических соединений.

4. На стр. 79 высказано предположение, что углеродные сорбенты при полном исчерпании сорбционной емкости могут быть использованы в качестве топлива. На каких объектах? Отсутствует подтверждение экспериментальным определением теплоты сгорания отработанных материалов.

5. В работе биологически очищенные сточные воды нефтехимических производств перед сбросом в водоем подвергают дополнительной сорбционной очистке. Приводится довод, что применение разработанных углеродных сорбентов понижает гидравлическое сопротивление неподвижного слоя в сорбционных фильтрах и увеличивает фильтроцикл. Однако отсутствуют расчеты.

6. Где предполагается производство разработанных углеродных сорбентов?

#### **Заключение.**

Диссертационная работа Атановой Анны Сергеевны «Утилизация полимерных отходов, содержащих фенолформальдегидные смолы, с получением сорбентов для очистки вод нефтехимических предприятий» выполнена на высоком профессиональном уровне и является завершенной научно-квалификационной работой, в которой изложены научно-обоснованные технические, эколого-экономические и технологические решения по утилизации крупногабаритных полимерных отходов, содержащих фенолформальдегидные смолы, с получением сорбционных материалов для очистки сточных вод.

Диссертационная работа Атановой Анны Сергеевны соответствует специальности 03.02.08 – Экология (химия и нефтехимия), а именно пунктам паспорта специальности:

п. 4.5. Научное обоснование принципов и разработка методов инженерной защиты территорий естественных и искусственных экосистем от воздействия предприятий легкой, текстильной, химических и нефтехимических отраслей промышленности;

п. 4.9. Разработка систем управления отходами производства и потребления предприятий легкой, текстильной, химических и нефтехимических отраслей промышленности.

Диссертация отвечает требованиям, установленным п.п. 9-14 ВАК «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года №842 и п. 9 «Порядка присуждения ученых степеней в ПНИПУ», утв. Ректором ПНИПУ от 09 января 2018 г., а ее автор, Атанова Анна Сергеевна, достойна присуждения степени кандидата технических наук по специальности 03.02.08. Экология (в химии и нефтехимии).

**Официальный оппонент**

доктор технических наук, доцент,  
профессор кафедры «Технологии в энергетике и нефтегазопереработке»  
ФГБОУ ВО «Казанского государственного  
энергетического университета» \_\_\_\_\_ Николаева Лариса Андреевна

Шифр специальности, по которой  
защищена докторская  
диссертация Николаевой Л.А.  
03.02.08 – Экология (в химии и нефт.

Почтовый адрес: 420066, г. Казань ул. К  
(843)5194253  
e-mail: ; [tvt\\_kgeu@mail.ru](mailto:tvt_kgeu@mail.ru)

