

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доцента кафедры экологии и техносферной безопасности
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Саратовский государственный технический
университет имени Гагарина Ю.А.», кандидата технических наук
Татаринцевой Елены Александровны на диссертационную работу
Атановой Анны Сергеевны на тему «Утилизация полимерных отходов,
содержащих фенолформальдегидные смолы, с получением сорбентов для
очистки сточных вод нефтехимических предприятий», представленную на
соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности
03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии).

Актуальность работы. Очистка промышленных сточных воды от органических и неорганических загрязнений является одной из актуальных экологических задач. В настоящее время существует различные методы очистки, одним из наиболее эффективных является метод адсорбции.

Последнее время большое внимание уделяется получению сорбентов на основе отходов промышленности, что позволяет решать проблему утилизации отходов, с получением продукции народно-хозяйственного значения и проблему снижения загрязнения объектов окружающей среды.

Одними из таких многотоннажных отходов являются композиционные полимерные материалы, содержащие в качестве связующего фенолформальдегидные смолы (текстолит, древесно-стружечные плиты - ДСтП).

Автор показал, что одним из перспективных направлений утилизации отходов ДСтП и текстолита является их термическая конверсия с получением дешевых углеродных сорбентов (УС).

Поэтому разработка технических решений и технологий переработки многотоннажных полимерных отходов, содержащих фенолформальдегидные смолы, с получением углеродных сорбентов, актуальна и позволит решить не только проблему их утилизации, но и обеспечит повышение эффективности очистки сточных вод.

Анализ структуры и содержания диссертации. Работа состоит из следующих частей: введение, 5 глав, заключение, список литературы и приложение. Диссертация изложена на 163 страницах машинописного текста, включает 31 рисунок, 23 таблицы. Список литературы включает в себя 107 источников.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость, представлены цель и задачи диссертационной работы, достоверность результатов, апробация работы и публикации соискателя.

В первой главе выполнен анализ литературных источников, по результатам которого сформулированы задачи исследования. Проведен анализ условий образования отходов текстолита и ДСтП и их воздействие на экосистемы; представлен обзор научно-технической информации по утилизации полимерных отходов и обоснован выбор способа переработки отходов с получением углеродных сорбентов. Показано, что на формирование пористой структуры УС влияет строение структурного звена полимера, степень ароматичности и наличие кислорода в звене полимера, и чем выше эти показатели, тем вероятнее формирование микропористой структуры сорбента. Высокая степень ароматичности (80 %) и содержание кислорода (17 %) в структурном звене ФФС $[-C_6H_3(OH)-CH_2-]_n$, а также наличие целлюлозной составляющей (текстолит) и древесины (ДСтП) позволило полагать о перспективности термической переработки композиционных полимерных отходов, содержащих ФФС, с получением сорбентов.

Анализ научно-технической и патентной информации по каталитическому пиролизу углеводородного сырья, каменного угля, проведенный автором, показал, что катализатор влияет на формирование пористой структуры карбонизата, что позволяет использовать метод для получения сорбционных материалов. В главе сформулированы направления исследований.

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

В третьей главе приведены результаты исследования закономерностей термохимической переработки полимерных отходов текстолита и ДСтП с получением углеродных сорбентов.

Определены условия проведения процессов термохимической утилизации отходов текстолита и древесностружечных плит (температура и продолжительность обработки) и их влияние на выход карбонизата, величину суммарной пористости и насыпной плотности пиролизатов..

Также проведены исследования по получению углеродных сорбентов из отходов текстолита методом низкотемпературного пиролиза и активации карбонизатов гидроксидом калия. Соискателем исследовалось массовое соотношение пиролизат: КОН, длительность обработки при конечной температуре на выход и свойства углеродных сорбентов. Для сравнительной оценки свойств сорбентов получены образцы УС активацией пиролизованных отходов паром при температуре 900 С.

Размер и объем пор контролировали по величине сорбционной активности образцов по йоду и индикатору - метиленовый голубой. Установлено, что при активации пиролизатов гидроксидом калия наблюдается повышение сорбционной емкости сорбента по йоду в сравнении с образцами, полученными физической активацией. Определены параметры пористой структуры УС. Показано, что полученные образцы сорбентов по параметрам пористой структуры не уступают промышленному дробленому АУ марки КАУ (кокосовый активный уголь). Установлены условия проведения активации, позволяющие получать пористые углеродные сорбенты: длительность обработки при конечной температуре- 15 мин, соотношение пиролизат : КОН – 1:1.

Повышение качественных характеристик сорбентов, полученных активацией карбонизатов КОН, автор объясняет интеркалирующим действием продуктов взаимодействия карбонизата с КОН, которые могут проникать в поры, приводить к газификации угля с выделением CO_2 и образованием пор.

В своей работе Атанова А.С. предложила совместить стадии карбонизации и активации при получении УС термохимическим пиролизом отходов в присутствии КОН, что должно значительно упростить технологию изготовления сорбента и снизить затраты на производство. При этом определялось влияние Т, соотношения отход полимера : КОН, длительности обработки на сорбционные свойства полученных образцов. Показано, что полученные УС характеризуются достаточно высокой сорбционной активностью по йоду и красителю метиленовому голубому (МГ), что свидетельствует о развитии микропористой структуры и способности образцов к сорбции как низкомолекулярных органических соединений, например, толуола, бензола, фенола и др., так и красителей, олигомеров, нефтепродуктов. Важным является тот факт, что параметры пористой структуры полученных УС сопоставимы с промышленными марками дробленых АУ (КАУ, БАУ).

Особый интерес в работе представляют, исследования возможности применения метода каталитического пиролиза отходов, содержащих ФФС, для получения УС. В качестве катализаторов были использованы хлориды меди (I, II) и сульфат никеля - $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Определено влияние дозы катализаторов на формирование пористой структуры и сорбционных свойств УС. Оптимальная доза катализатора составляет 2 масс. %, температура пиролиза - 600 С. Установлено, что присутствие катализаторов сопровождается увеличением выхода продукта с 20 до 35%. Введение в систему соли меди при соотношении ДСтП : катализатор (1:0.02) позволяет увеличить сорбционную активность образцов УС по йоду на 40%. Установлено методом рентгеновского микроанализа на сканирующем электронном микроскопе, оснащённом рентгеновским энерго-дисперсионным спектрометром, что металлы катализаторов и их соединения встраиваются в структуру формирующегося углеродного сорбента.

В четвертой главе представлены результаты исследований по применению углеродных сорбентов, полученных из текстолита и ДСтП, для очистки сточных вод нефтехимических производств на примере очистки модельных растворов фенола, бензола и толуола.

Анализ изотерм адсорбции бензола и толуола показал, что полученные образцы сорбентов не уступают по эффективности известным промышленным маркам АУ - АГ-3 и БАУ.

Доказано микроскопическими исследованиями поверхности образцов сорбентов после их использования для очистки биологически очищенных сточных вод, проведенной в динамическом режиме, что образцы сорбентов УС-ДП-Cu и УС-ДП-Ni обладают бактерицидными свойствами. Это позволит увеличить фильтроцикл и снизить биообрастание сорбентов в процессе сорбционной очистки.

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

В приложениях представлены результаты апробации разработанной технологии получения углеродных сорбентов и применения сорбентов УС-

ФТД-1 и П-ДП-Ni для извлечения эмульгированных и растворенных нефтепродуктов из буровых промывочных пластовых вод.

В заключении представлены основные результаты и содержательные выводы, которые соответствуют поставленным задачам и имеют научную ценность.

Достоверность и обоснованность результатов исследований подтверждается и обеспечивается использованием гостированных и стандартных методов исследований, обработкой результатов, проверкой их на воспроизводимость и сходимость, а также отсутствием противоречий с ранее известными результатами.

Текст диссертации изложен последовательно, технически грамотно, результаты исследований проанализированы и научно обоснованы, наглядно интерпретированы с помощью графиков, таблиц и схем.

Автореферат соответствует основному тексту диссертации.

Научная новизна:

- обосновано и экспериментально доказана возможность получения углеродных сорбентов по одностадийной технологии термохимическим пиролизом смеси, состоящей из полимерного отхода, содержащего ФФС, и гидроксида калия и определении условий процесса: температура 700°C, массовое соотношение отход: КОН - 1: 0,2 - 1, время выдержки при конечной температуре - 60 мин;

- установлено влияние условий проведения пиролиза отходов текстолита и активации карбонизатов гидроксидом калия на выход, пористую структуру, сорбционные свойства углеродных сорбентов;

- 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;

- выявлено, что полученные образцы углеродных сорбентов эффективно извлекают фенол, бензол, толуол из производственных сточных вод;

- доказано, что сорбенты, полученные способом термокаталитического пиролиза отходов, обладают бактерицидными свойствами. Показано, что их использование для глубокой очистки биологически очищенных сточных вод позволяет увеличить фильтроцикл и снизить биообрастание сорбентов.

Практическая значимость

Соискателем разработаны способы термохимического и каталитического пиролиза композиционных полимерных отходов, содержащих ФФС, 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».

Результаты исследований используются в курсах лекций для студентов, обучающихся по направлению «Техносферная безопасность».

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».

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации. Результаты диссертационной работы рекомендуется использовать в технологиях утилизации отходов текстолита и ДСтП с получением углеродных сорбентов для очистки сточных вод промышленных предприятий химической и нефтехимической отраслей от органических загрязнений.

Замечания. Вместе с тем по диссертационной работе имеется несколько замечаний:

1. На с. 45-46 табл. 3.1 автор говорит, что «Оптимальная продолжительность пиролиза 45 минут», хотя в представленных значениях показателей от времени нет оптимума. Что автор понимает под термином «оптимальный»?

2. Формирование на поверхности сорбентов окисленных функциональных групп – фенольных, альдегидных и карбоксильных подтверждается в работе высокой ионообменной емкостью полученных образцов сорбентов, представленные в таблице 3.15. Для подтверждения наличия тех и иных функциональных групп на поверхности материала желательно использовать метод ИК-спектроскопии.

3. Известно, что сточные воды могут иметь различные температуры, непонятно из диссертации, проводились ли исследования влияния температуры на процесс сорбции органических соединений разработанными углеродными сорбентами?

4. Как меняется значение сорбционной емкости разработанных сорбентов при очистке сточных вод в режиме углевания (статическая сорбция) и в фильтрах с неподвижным слоем загрузки (динамический режим)? Проводились ли такие исследования?

5. В тексте диссертации есть ссылки на источники 109-111, а в списке литературы они отсутствуют.

6. Встречается в работе незначительное количество грамматических ошибок и опечаток.

Заключение.

Представленные замечания не снижают научной и практической ценности диссертационной работы, представляющей собой законченное и самостоятельное исследование на актуальную тему.

Автореферат соответствует представленной диссертации. Диссертационная работа по своей тематике, методам исследований, представленным научным положениям, практической значимости соответствует пунктам 4.5, 4.6 и 4.9 паспорта специальности 03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии). Основные результаты диссертационного исследования представлены в 8 печатных работах, из них 2 статьи опубликованы в журналы международной базы цитирования (Scopus, Geo Ref, Chemical Abstracts), 2 статьи – в журналах, рекомендуемых ВАК РФ, получен 1 патент РФ, а также в материалах конференций различного уровня.

Диссертационная работа Атановой Анны Сергеевны «Утилизация полимерных отходов, содержащих фенолформальдегидные смолы, с получением сорбентов для очистки сточных вод нефтехимических предприятий» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой изложены научно-обоснованные технические, эколого-экономические, технологические решения по разработке способов термохимического и каталитического пиролиза композиционных полимерных отходов, содержащих ФФС и физико-химических основ технологии получения углеродных сорбентов экологического назначения для очистки вод предприятий химической и нефтехимической промышленности.

Диссертация отвечает требованиям, установленным 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 биохимии).

Официальный оппонент  Татаринцева Елена Александровна

«22» ноябре 2021 г.

кандидат технических наук, доцент
специальность: 02.00.16 - «Химия композиционных материалов»
(технические науки)

доцент кафедры экологии и техносферной безопасности
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Саратовский государственный технический
университет имени Гагарина Ю.А.»

Я, Татаринцева Елена Александровна, даю согласие на включение
своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации
Атановой Анны Сергеевны, и их дальнейшую обработку.

Татаринцева Елена Александровна  «22» ноябре 2021 г.

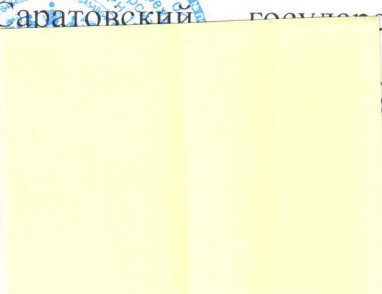
Почтовый адрес: 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Телефон: (8452) 99-85-57, (8452) 99-85-53

Электронная почта: tatarinceva-elen@mail.ru

Подпись доцента Татаринцевой Елены Александровны заверяю

Ученый секретарь Ученого Совета

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Саратовский государственный технический
университет имени Гагарина Ю.А.»  Н.В. Тищенко

