


«Утверждаю»

Проректор по научной работе и
инновациям ФГБОУ ВО «Казанский
национальный исследовательский
технологический университет»

 д.т.н., член-
цент Академии наук
и Татарстан А.Ю. Копылов

11 2021 года

ОТЗЫВ

**ведущей организации федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования «Казанский
национальный исследовательский технологический университет» 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)**

Диссертационная работа Атановой А.С. посвящена актуальной проблеме – термической утилизации полимерных отходов, в состав которых входят токсичные фенолформальдегидные смолы, с получением сорбционных материалов для очистки сточных вод нефтехимических предприятий.

В представленной диссертации решается двойная экологическая задача – утилизация твердых отходов промышленного производства в реагенты для очистки сточных вод.

Текст диссертации изложен на 116 страницах, иллюстрирован 31 рисунком и включает 23 таблицы, библиография содержит список литературы из 108 источников.

Актуальность диссертационного исследования. С 2017 года в Российской Федерации началось внедрение новой системы обращения с отходами. Направления государственной политики в области обращения с отходами являются приоритетными в следующей последовательности: максимальное использование исходных сырья и материалов; предотвращение образования отходов; сокращение образования отходов и снижение класса

опасности отходов в источниках их образования; обработка отходов; утилизация отходов; обезвреживание отходов.

Следовательно, предложенные в работе технические решения по переработке многотоннажных полимерных отходов, содержащих фенолформальдегидные смолы, с целью получения углеродных адсорбентов для очистки вод являются *актуальными* и позволяют минимизировать антропогенное воздействие на окружающую среду.

Для решения поставленной цели, автором поставлены задачи, которые успешно решены в ходе выполнения диссертационного исследования.

Научная новизна:

– Определены технические условия производства новых углеродных сорбентов из отходов текстолита методом пиролиза и активации карбонизатов гидроксидом калия, которые позволили получить адсорбенты с основными характеристиками, сопоставимыми с промышленными дроблеными марками активных углей.

– Доказана возможность получения новых углеродных сорбентов из отходов текстолита и древесно-стружечных плит методом термохимического пиролиза в присутствии КОН по одностадийной технологии термохимическим пиролизом смеси.

– Получены новые углеродные адсорбенты с бактерицидными свойствами в результате проведения каталитического пиролиза отходов текстолита и древесно-стружечных плит в присутствии солей никеля (II) или меди (I), что позволяет эффективно их использовать, не только для очистки водных сред от фенола, бензола и толуола, но и для доочистки биологически очищенных сточных вод, при этом увеличивается фильтроцикл и снижается биообрастание.

Практическая значимость работы

Определены технические условия производства новых углеродных адсорбентов из композиционных полимерных отходов, содержащих фенолформальдегидные смолы, текстолита: температура пиролиза – 600 °С,

температура нагрева 10 град/мин с последующей активацией полученного пиролизата гидроксидом калия при 800 °С или паром при 900 °С. Оптимальное массовое соотношение пиролизат : КОН – 1 : 1, пиролизат : пар – 1 : 4. Установлено, что активации пиролизованных отходов гидроксидом калия позволяет получить однородный микропористый сорбент.

Установлены возможность производства углеродных сорбентов из отходов текстолита и древесностружечных плит методом термохимического пиролиза в присутствии КОН. Основные параметры процесса: температура 600 -650 °С, скорость нагрева 10 °С/мин, выдержка при конечной температуре - 30 мин, массовое соотношение древесностружечная плита : КОН – 1: 0,2, текстолит : КОН – 1 : 1.

Для получения сорбентов с заданными свойствами проведены исследования каталитического пиролиза отходов текстолита и древесностружечных плит в присутствии солей никеля (II) или меди (I). Оптимальная доза катализатора составляет 2 масс. %, температура пиролиза – 600 °С .

Полученные образцы сорбентов применимы для глубокой очистки сточных вод нефтехимических предприятий на АО «Сорбент» (г. Пермь) и ООО «Западно-Уральская Буровая Компания».

Разработанные способы термохимического и каталитического пиролиза, и физико-химические основы технологии получения углеродных сорбентов для очистки вод подтверждены патентом РФ на изобретение № 2616679 «Способ получения углеродного сорбента».

Достоверность результатов и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, обеспечивается использованием аттестованных измерительных средств и известных апробированных методик, воспроизводимостью полученных результатов, а также современных аналитических методов исследования.

Диссертация имеет классическую схему оформления и состоит из введения, пяти глав и заключения.

В первой главе проведен литературный обзор по теме диссертационного исследования. На основании анализа литературных данных определены цели и задачи диссертации.

Во второй главе приведены объекты и методики проведенных исследований.

В третьей главе приведены данные по исследованиям процессов утилизации полимерных отходов, содержащих в своем составе фенолформальдегидные смолы, с получением углеродсодержащих сорбентов. Первоначально диссертантом исследовалась термическая деструкция и пиролиз отходов текстолита и древесно-стружечных плит, содержащих фенолформальдегидные смолы. На основании проведенных исследований обоснована температура термического воздействия на отходы древесно-стружечных плит и текстолита – 600 °С и продолжительность процесса – 45 минут. В последующем, автором проведен процесс активации полученных карбонизатов с использованием различных реагентов – водяного пара и гидроксида калия при различных соотношениях; приведены некоторые физико-химические и физико-механические показатели полученных углеродсодержащих сорбентов. В качестве эталона сравнения Атановой А.С. выбран активированный уголь марки КАУ. Приведен материальный баланс процесса.

В последующем, диссертант исследовал процесс активации полученных карбонизатов гидроксидом калия при различном соотношении реагентов. Выявлено, что оптимальными являются соотношение реагентов 1:1 и продолжительность активации в течение 15 минут. Также диссертант выявил, что активация гидроксидом калия способствует получению сорбентов с повышенной сорбционной емкостью по йоду и более высокими значениями суммарного объема пор.

На основании проведенных исследований Атановой А.С. обоснована необходимость термического воздействия на исследуемые отходы с применением катализаторов. В качестве последних диссертантом выбраны

соединения меди и никеля. Исследовалось влияние содержания катализаторов на сорбционные характеристики полученных углеродных сорбентов. Приведены микрофотографии и рентгенограммы полученных образцов карбонизатов, что служит украшением работы и наглядно показывает структуру полученных сорбентов.

По результатам проделанной работы сделаны соответствующие выводы в конце третьей главы.

В четвертой главе приводятся данные по использованию полученных углеродных адсорбентов для очистки сточных вод нефтехимических производств от растворенных (фенол) и нерастворенных (бензол, толуол) нефтепродуктов. Получены изотермы адсорбции и обработаны в рамках модели Фрейндлиха.

Кроме того, диссертант опробировал углеродные сорбенты, полученные с применением катализаторов для доочистки сточных вод нефтехимических производств. Показано, что в отличие от промышленных активированных углей, полученные карбонизаты не подвергаются биообрастанию, что объясняется наличием ионов тяжелых металлов в структуре полученных автором адсорбентов, проявляющих бактерицидные свойства.

Заканчивается глава выводами.

В пятой главе диссертации приводятся данные по технико-экономической оценке технических решений по термической утилизации отходов древесно-стружечных плит и текстолита, содержащих в своем составе фенолформальдегидные смолы. Глава также заканчивается выводами.

Заканчивается диссертационное исследование выводами по проделанной работе и списком используемой литературы.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Рекомендации по технологиям переработки полимерных отходов, содержащих фенолформальдегидные смолы, в углеродные сорбенты могут быть использованы в практической деятельности промышленных

предприятий, как перерабатывающих отходы производства, так и осуществляющих очистку вод от органических соединений, а также вузами, готовящими выпускников инженерной экологии: ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» и др.

Оценка содержания диссертации, ее завершенности

В приложении содержатся сведения по практическому использованию результатов данной работы.

Содержание диссертационного исследования достаточно полно освещено в представленных автором публикациях. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

В результате ознакомления с диссертацией Атановой А.С. сделаны некоторые **замечания** и выявлены следующие **ошибки**:

1. Не проведена оценка воздействия отходов на окружающую среду, содержащих фенолформальдегидные смолы. Автором не приведены классы опасности отходов промышленного производства (древесно-стружечная плита и текстолит), содержащих в своем составе фенолформальдегидные смолы, и полученных углеродных сорбентов. Когда говорят об утилизации отходов, то обычно обосновывается снижение класса опасности для объектов окружающей природной среды.
2. В тексте диссертации, а также в условных сокращениях на странице 95 диссертационного исследования не приводятся расшифровки условных обозначений полученных разными способами карбонизатов и углеродных адсорбентов, что весьма существенно затрудняет интерпретацию полученных данных.
3. Стр. 52. В таблице 5.7 материального баланса неясно, чем пиролизат от пиролиза дробленых отходов текстолита отличается от сажи и пыли?

4. Рисунки 3.6, 3.11 и 3.12 малоинформативны. Неясно, что хотел сказать диссертант и какие сведения вынесены из данных графических зависимостей.
5. Стр. 70. Диссертант постулирует, что полученные углеродные сорбенты возможно использовать для извлечения из водных растворов ионов тяжелых металлов, а также соединений мышьяка. Однако, утверждение является гипотетическим, т.к. подтверждающие эксперименты не проводились.
6. Стр. 76. На рисунке 4.1 на оси абсцисс приведены начальные концентрации фенола (C), а не равновесные (C_p). Изотерма адсорбции обчислена с использованием модели Фрейндлиха. Было бы весьма полезно провести обсчет полученных изотерм и с использованием других двухпараметровых моделей (Ленгмюра, Темкина, Дубинина-Радушкевича и др.) для определения механизма процесса.
7. Применяются устаревшие единицы измерений, а не в единицах СИ. Например, объем приводится в «литрах», а не в «дм³»
8. Не совпадают ссылки на литературные источники. Список литературы содержит 108 источников, а в тексте диссертации имеются ссылки 110, 11?
9. Непонятно, что автор имеет в виду по термином «углеродные сорбенты экологического назначения»?
10. Наличие в тексте диссертации грамматических и синтаксических ошибок.

Тем не менее, отмеченные недостатки, в основном, относятся к оформительской части и не снижают высокой оценки диссертационной работы Атановой Анны Сергеевны, которая обладает актуальностью, научной новизной и практической значимостью. Основные результаты работы доложены и обсуждены на конференциях разного уровня, в том числе международных, опубликованы в четырех статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в международные реферативные базы данных и системы

цитирования и в перечень изданий, рекомендованных ВАК для защиты диссертаций, один патент РФ.

Заключение

Диссертация Атановой Анны Сергеевны на тему «Утилизация полимерных отходов, содержащих фенолформальдегидные смолы, с получением сорбентов для очистки сточных вод нефтехимических предприятий» является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения по производству углеродных адсорбентов из полимерных отходов, содержащих фенолформальдегидные смолы, для очистки вод от органических соединений, имеющие существенное значение для развития систем управления отходами производства предприятий химических и нефтехимических отраслей промышленности, и соответствует критериям, установленным в п. 9 «Порядка присуждения научных степеней в ПНИПУ», утвержденного ректором ПНИПУ от 09.01.2018 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям. Соискатель заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 03.02.08 Экология (в химии и нефтехимии).

Диссертационная работа и отзыв на нее заслушаны и обсуждены на расширенном заседании кафедры инженерной экологии ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (Протокол 4 от 17.11 2021).

Заведующий кафедрой
инженерной экологии,
д.т.н., доцент
03.02.08 - Экология (в химии и нефтехимии)

Шайхиев
Ильдар
Гильманович

Доцент кафедры
инженерной экологии,
к.т.н., доцент
03.02.08 - Экология

Степанова
Светлана
Владимировна

Подпись

Шайхиев И.Г.
Степановой С.В.

удостоверяется.

Нач

ДУ ВО «КНИТУ»

« 18

2021 г.