

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям
федерального государственного
бюджетного образовательного

учреждения высшего образования

«Саратовский государственный

технический университет

имени Гагарина Ю.А.»,

доктор химических наук, профессор

И.Г. Остроумов

« 15 » ноября 2024 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.» на диссертационную работу Аджигитовой Айгуль Айдаровны на тему «Очистка сточных вод промышленных предприятий от ионов меди сорбентом на основе растительных отходов» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.5.15. Экология

Актуальность темы диссертации. Диссертационная работа Аджигитовой А.А. посвящена изучению очистки сточных вод промышленных предприятий от ионов меди сорбентом, изготовленным на основе растительных отходов. Решение данной проблемы связано с важными аспектами деятельности в области экологии: во-первых – это создание сорбционных материалов из растительных отходов, что снижает антропогенную нагрузку на окружающую природную среду, во-вторых – это очистка сточных вод гальванического производства от катионов меди разработанными сорбционными материалами.

Растительные отходы наносят вред не только окружающей среде, но и здоровью человека, поскольку при их разложении образуются токсичные соединения и парниковые газы. В Распоряжении Правительства РФ от 25 января 2018 года №84р отмечено, что «...несанкционированное размещение отходов, в том числе пищевых, на полигонах коммунальных и промышленных отходов существенно увеличивает экологическую и санитарно-эпидемиологическую опасность территорий в зоне расположения данных объектов...». Согласно информационно-техническому справочнику по наилучшим доступным технологиям ИТС 9 – 2020 «Утилизация и обезвреживание отходов термическими способами» высушенные растительные отходы могут быть использованы в качестве вторичного энергетического ресурса вместо твердого топлива на котельных малой и средней мощности.

В связи с этим, тема диссертационной работы Аджигитовой А.А. является актуальной и значимой при разработке технологии очистки сточных вод от промышленных предприятий от катионов меди до уровня предельно-допустимой для сброса в водоемы рыбохозяйственного значения.

Структура диссертационной работы. Диссертационная работа Аджигитовой А.А., выполненная в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский государственный энергетический университет», по содержанию и структуре полностью отвечает требованиям научно-квалификационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук. Диссертация изложена на 146 страницах, содержит 13 рисунков, 21 таблицу и 2 приложения. В библиографическом списке 177 наименований цитируемых работ, из них 102 иностранных авторов.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, определены объект исследования, цель и задачи работы, представлена степень научной новизны, теоретической и практической значимости работы; изложены методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, личное участие автора, степень достоверности, апробация и публикации результатов исследования.

В **первой главе** представлен анализ проблемы очистки сточных вод предприятий гальванического производства от ионов тяжелых металлов и образования растительных отходов. В литературном обзоре рассмотрены современные методы очистки сточных вод, теоретические и экспериментальные исследования. Автор ссылается на работы Шайхиева И.Г., Lakshmi S, Свергузовой С.В., Mukherjee R., Chuah T.G., Zwain H. M., Srivastava S. K. и др., в которых предлагается очищать сточные воды дешевыми и не менее эффективными, чем промышленные аналоги, материалами из различных растительных отходов. Проанализированы литературные данные по методам очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, проблемам образования растительных отходов.

Во **второй главе** представлены гостированные методики определения показателей качества сточных вод промышленных предприятий, технологических характеристик разработанных сорбционных материалов на основе золы растительных отходов, адсорбционной емкости по отношению к катионам меди этих материалов в динамических и статических условиях. Описана методика определения токсичности водной вытяжки разработанных материалов методом биотестирования.

В **третьей главе** проведен анализ химического состава сточных вод компании ООО «ЕЛТОНС», описаны стадии подготовки сорбционного материала С1 (зола растительных отходов). Произведены расчеты характеристик котла и токсичности золы, образовавшейся после сжигания растительных отходов, энтальпий и объемов продуктов сгорания и воздуха, вредных выбросов; тепловой расчет котла при сжигании растительных отходов; токсичности золы, образующейся после сжигания растительных отходов. Рассмотрены этапы получения сорбционного материала С2 (на

основе золы растительных отходов), изучены его адсорбционные свойства, определены уровень токсичности водной вытяжки сорбента С2 с помощью биологических объектов и показатели качества его водной вытяжки.

Низкая стоимость золы растительных отходов, доступность, возможность регенерации, позволяют ее использовать для очистки сточных вод предприятий гальванического производства от ионов меди с минимальными затратами и высокой эффективностью. Растительные отходы предлагается утилизировать путем сжигания в топке котла марки ДКВр-10-13С с производством энергии. Представлена принципиальная схема озоления растительных отходов.

Изучен процесс адсорбции ионов меди из модельных растворов сорбентом С1 (зола растительных отходов) в статических условиях. Изотерма имеет выпуклую форму и относится к I типу по классификации Брунауэра, Демина и Теллера, соответствует изотерме Ленгмюра L-типа. Рассчитаны кинетические параметры, подтвержден механизм физической неактивированной адсорбции. Произведен расчет термодинамических и кинетических показателей: константа скорости адсорбции - $0,338-0,43 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, значение кажущейся энергии активации - $5,36 \text{ кДж/моль}$.

Построена выходная кривая адсорбции катионов меди сорбентом С2 в динамических условиях. Разработана технология получения сорбента С2: перемешивание сорбента С1 со связующим (жидкое натриевое стекло) в соотношении 2:1, нагревании в течение 25 мин при температуре 500°C . Изучен процесс адсорбции катионов меди сорбентом С2 в динамических условиях. Полученные результаты свидетельствуют о том, что сорбент С2 с достаточной эффективностью способен к адсорбции катионов меди из модельного раствора.

В четвертой главе представлена разработанная принципиальная технологическая схема очистки сточных вод компании ООО «ЕЛТОНС» от ионов тяжелых металлов. Произведены расчеты необходимого оборудования. Отработанный сорбент С2 предлагается регенерировать путем пропускания интенсивного потока очищенной воды через загрузку в обратном направлении (промывные воды сливаются в голову очистных сооружений); либо использовать в качестве добавки к топливному углю при сжигании.

Для адсорбции в статическом режиме рассчитано, что сорбент С1 необходимо вводить противоточно технологией трехступенчатого ввода и применять механический способ перемешивания адсорбента с очищаемым раствором. Расчеты при разных режимах показали, что наиболее эффективной является очистка сточных вод от катионов меди в динамических условиях - $97,8 \%$, эффективность в статических условиях - $85,9 \%$.

Рассчитан адсорбционный фильтр для очистки сточных вод от катионов меди с параметрами: производительность - $0,7 \text{ м}^3/\text{ч}$; насыпная плотность гранул - 665 кг/м^3 ; удельная поверхность гранул - $158 \text{ м}^2/\text{г}$; перепад давления насыпного слоя - $2,99 \text{ кПа}$; масса сорбента С2 для загрузки 1 фильтра - $1939,14 \text{ кг}$; коэффициент диффузии - $6,25 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$; коэффициент массоотдачи - $2,2 \cdot 10^{-7} \text{ м/с}$; объемный коэффициент массоотдачи - $0,01 \text{ с}^{-1}$.

В пятой главе приведены расчеты капитальных затрат на производственное оборудование, инструменты и приспособления при производстве сорбционного материала: производство 1 т сорбентов С1 и С2, себестоимость очистки 1 м³ сточных вод от ионов тяжелых металлов с помощью полученных сорбентов (35 руб.; 37,4 руб.), размер предотвращенного экологического вреда (2 940,4 тыс. руб./год), причиненного сбросом вредных (загрязняющих) веществ в составе сточных вод и в результате загрязнения почв, возникшего при поступлении в почву загрязняющих веществ при складировании на ее поверхности растительных отходов, и экономическая эффективность (1 505 тыс. руб./год) от использования предлагаемой технологии очистки сточных вод ООО «ЕЛТОНС».

Новизна полученных результатов. В целом, научная ценность полученных диссертантом результатов состоит в дальнейшем развитии методов создания сорбентов на основе растительных отходов. К наиболее важным результатам работы, характеризующим её научную новизну, следует отнести предложенный способ утилизации растительных отходов в качестве вторичного энергетического ресурса для котла с получением золы, на основе которой разработаны сорбенты для эффективной очистки сточных вод гальванического производства от ионов меди с целью обеспечения экологической безопасности для окружающей среды. Приоритетом является разработанный гранулированный сорбент с высокой эффективностью сорбции (97,8 %) в отношении катионов меди. Сорбент конкурирует на рынке с выпускаемым в промышленных масштабах активированным углем марки ДАК (эффективность – 99,9 %). Применение сорбента позволило решить сразу две экологические проблемы: утилизацию растительных отходов и очистку сточных вод от катионов меди до уровня ПДК вредных веществ сброса в водоемы рыбохозяйственного назначения. Впервые автором получены экспериментальные данные, показывающие эффективность очистки сточных вод гальванического производства от катионов меди сорбентом из растительных отходов в двух режимах: статическом (85,9 %) и динамическом (97,8 %). Это позволило осуществить выбор наиболее эффективного метода сорбционной очистки. Изучен механизм адсорбции катионов меди золой, полученной при сжигании растительных отходов, и доказано, что происходит физическая адсорбция. Для определения характера адсорбции была рассчитана энергия Гиббса (от минус 3,25 до минус 3,83 кДж/моль), вычислены константы скорости адсорбционного равновесия (от 0,43 до 0,338 с⁻¹), рассчитана энергия активации процесса (5,36 кДж/моль).

Теоретическая и практическая значимость работы

1. На основании термодинамических и кинетических показателей представлен механизм адсорбции катионов меди золой растительных отходов: физическая неактивированная адсорбция. Рассчитаны полная и динамическая сорбционная емкости материала, коэффициент и время защитного действия слоя.

2. Представлена технология получения адсорбента на основе золы растительных отходов с высокой эффективностью в отношении катионов меди (97,8 %). Такой уровень эффективности способствует решению экологических проблем промышленного, топливно-энергетического комплексов, утилизации растительных отходов. Конкурентоспособность сорбента обусловлена достаточной эффективностью и низкой стоимостью относительно выпускаемого в промышленных масштабах активированного угля марки ДАК (эффективность очистки – 99,9 %).

3. Модернизирована принципиальная технологическая схема очистки сточных вод компании ООО «ЕЛТОНС» от катионов меди путем добавления блока адсорбционной доочистки гранулированным сорбционным материалом на основе растительных отходов. Рассчитаны характеристики адсорбера с загрузкой сорбента из золы растительных отходов.

4. Применение сорбционного материала, изготовленного на основе золы растительных отходов, способствует решению таких экологических проблем, как сокращение, образующихся в больших объемах на предприятиях по доставке продуктов питания, растительных отходов, загрязняющих окружающую среду; и очистка сточных вод от ионов меди. При этом размер предотвращенного экологического вреда, причиненного сбросом вредных (загрязняющих) веществ и в результате загрязнения почв, возникшего при поступлении в почву загрязняющих веществ при складировании на ее поверхности растительных отходов, составит 2 940,4 тыс. руб/год. Эффективность метода подтверждается актами об использовании результатов исследований в компании ГК «Росатом» и ООО «ЕЛТОНС». Экономическая эффективность внедрения технологии составляет 1505,7 тыс. руб/год.

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность результатов обеспечена использованием аккредитованных сертифицированных методик, ГОСТ и СанПиН, исходных данных действующих промышленных предприятий. При выполнении экспериментальных исследований применялись методы анализа с использованием высокочувствительного оборудования и средств измерений. Результаты исследований получены методом многократных измерений и статистически обработаны. При воспроизводимости результатов полученные значения погрешности измерений не выходят за пределы допустимых и подтверждены промышленными испытаниями.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации. Результаты диссертационной работы приняты к использованию в ФГУП «ВНИИА» (ГК «Росатом»), ООО «ЕЛТОНС», могут быть рекомендованы для промышленных предприятий с гальваническим производством. Полученные результаты могут быть использованы в высших учебных заведениях при реализации образовательных программ направления бакалавриата и магистратуры по техносферной безопасности. Результаты исследования прошли всестороннюю апробацию: опубликовано 18 работ, из них 3 статьи в изданиях из списка, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, а также входящих в международные базы цитирования Web of Science и Scopus,

доложены и обсуждены на 15 Международных и Всероссийских симпозиумах, форумах и конференциях. Автореферат диссертации полностью отражает содержание диссертационной работы.

При обсуждении диссертации возникли некоторые вопросы и замечания:

1. На стр. 73 показаны предельные отклонения измерений: хлоридов составляет 20%, сульфатов – 15%, а нефтепродуктов – 22,5 %. На наш взгляд такая погрешность слишком велика. Для уменьшения погрешностей следовало увеличить количество измерений по указанным показателям.

2. В подразделе 2.5 «Определение динамической и полной сорбционной емкости сорбента С1 по отношению к катионам меди» приводится формула расчета динамической адсорбционной емкости, но не описан расчет полной сорбционной емкости (ПСЕ). Стоит пояснить, как определялась ПСЕ.

3. В формуле (4.2) не понятно, в каких единицах измеряется коэффициент адсорбции k .

4. На стр.104 при расчете дозы сорбента по формуле (4.4) получается не 0,001 кг, а 0,77 кг/ч.

5. На стр. 107 при расчете истинной скорости автор сделал арифметическую ошибку. При полученной фиксированной скорости потока и заданной порозности истинная скорость потока составит 0,0024 м/с.

6. На стр. 122 написано, что сточные воды ООО «ЕЛТОНС» поступают в МУП «Елабужский водоканал». Тогда почему автор сравнивает показатели сточной воды с ПДК_{рыбхоз.}, а не со значениями ПДС в соответствии с договором между ООО «ЕЛТОНС» и Елабужским водоканалом?

Приведенные выше замечания не снижают научной значимости и практической ценности работы, а имеющиеся недочеты имеют частный характер.

Заключение

При общей положительной оценке диссертационной работы Аджигитовой А.А. следует отметить большой объем проведенных расчетов и экспериментальных исследований, несомненную научную новизну и практическую значимость полученных результатов.

Диссертация Аджигитовой А.А. на тему «Очистка сточных вод промышленных предприятий от ионов меди сорбентом на основе растительных отходов» представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой представлено научно обоснованное технологическое решение очистки сточных вод гальванического производства от катионов меди с использованием сорбентов на основе растительных отходов, имеющее существенное значение для снижения антропогенного воздействия на окружающую среду. Материалы, представленные в работе Аджигитовой А.А. соответствуют требованиям паспорта специальности 1.5.15. Экология (по пункту 5 «Разработка экологически безопасных технологий и материалов, процессов подготовки и повышения качества продукции, утилизации промышленных отходов»).

