

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу

Аджигитовой Айгуль Айдаровны на тему:

**«ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ
ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ ИОНОВ МЕДИ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ
РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ»** на соискание учёной степени кандидата
технических наук по специальности 1.5.15. Экология

Актуальность темы диссертации

Очистка сточных вод гальванических предприятий от ионов тяжелых металлов остается одной из сложно решаемых экологических и технологических проблем. Одновременно с каждым годом все более остро встает проблема образования твердых отходов как в промышленном, так и в бытовом секторе. С каждым годом увеличивающееся количество растительных отходов наносит вред не только природе, но и самому человеку.

Поэтому разработка дешевых и эффективных сорбционных материалов на основе отходов производства и потребления является актуальной задачей, позволяющей решать, как проблему утилизации отходов, так и проблему глубокой очистки сточных вод.

Одним из главных источников загрязнения сточных вод ионами тяжелых металлов являются предприятия гальванического производства. Существующие методы очистки не всегда позволяют снизить концентрацию этих поллютантов до уровня предельно-допустимых для сброса в водоемы рыбохозяйственного значения. Поэтому, усовершенствование технологий очистки сточных вод, поиск новых эффективных способов очистки являются актуальной задачей.

Общая характеристика работы

Цель работы – разработать технологии получения сорбентов на основе растительных отходов и их применения в очистке сточных вод гальванического производства от ионов меди для обеспечения экологической безопасности окружающей среды.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

- Оценить качественный и количественный состав сточных вод гальванического производства и технологическую схему их очистки;
- Определить технологические характеристики высушенных растительных отходов и золы, полученной после их сжигания в топке котла. Рассчитать характеристики котла для сжигания растительных отходов;
- Разработать сорбенты на основе золы растительных отходов;

- Исследовать процесс адсорбции ионов меди из модельных растворов сорбентом на основе золы, полученной после сжигания растительных отходов в качестве вторичного энергетического ресурса в топке котла, в статических и динамических условиях. Для динамических условий разработать технологию производства гранулированного сорбента. Определить кинетические параметры, установить механизм адсорбции катионов меди полученными сорбентами;

- Разработать способ повышения эффективности очистки сточных вод от ионов меди ООО «ЕЛТОНС» путем добавления блока доочистки сорбентом на основе золы растительных отходов;

- Определить пути регенерации и утилизации отработанного сорбента.

- Рассчитать экономическую эффективность от усовершенствования технологической схемы очистки сточных вод компании ООО «ЕЛТОНС» от ионов меди и размер предотвращенного экологического вреда, причиненного сбросом вредных (загрязняющих) веществ в составе сточных вод и в результате загрязнения почв при складировании на ее поверхности растительных отходов.

Рецензируемая диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, приложений. Диссертация изложена на 146 страницах, содержит 13 рисунков, 21 таблицу и 2 приложения. Библиографический список насчитывает 177 наименований цитируемых работ, из них 102 иностранных авторов.

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, определен объект исследования, изложены положения, выносимые на защиту, личное участие автора, апробация и публикации результатов исследования.

В первой главе обозначена проблема загрязнения природных водоемов сточными водами, содержащими ионы тяжелых металлов; рассмотрено влияние соединений меди на живые организмы; дана характеристика сточных вод предприятий гальванического производства; рассмотрены преимущества и недостатки различных способов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов (химические, физико-химические, биологические); описана проблема образования растительных отходов.

Во второй главе описаны гостированные методики определения: технологических характеристик растительных отходов и разработанных материалов на основе золы этих отходов, показателей качества сточных вод; адсорбционной емкости полученного сорбента; полной и динамической сорбционной емкости этих материалов, по отношению к катионам меди; токсичности водной вытяжки сорбентов методом биотестирования. Описана методология статистической обработки полученных данных.

Третья глава рецензируемой работы посвящена разработке способов и технологий получения сорбентов на основе растительных отходов и исследованию закономерностей очистки сточных вод от катионов меди этими материалами в статическом и динамическом режимах.

Автором исследован состав сточных вод, образующихся на ООО «ЕЛТОНС», проведен анализ технологии их очистки и показано, что одной из нерешенных проблем является отсутствие системы доочистки сточных вод от катионов меди, содержание которых в стоках значительно превышает ПДК для сброса в водоемы рыбохозяйственного значения. Для доочистки предлагается использовать модифицированные сорбенты на основе золы растительных отходов.

Адджигитовой А.А. исследованы физико-химические и технологические характеристики измельченных и высушенных растительных отходов: влажность, зольность, теплота сгорания, определен элементный состав материала методом рентгеновской дифрактометрии.

Растительные отходы предлагается утилизировать путем сжигания в топке котла марки ДКВр-10-13С с производством энергии. Способ сжигания растительных отходов - слоевое сжигание на механической колосниковой решетке. Рентгенографическим методом определен химический состав полученной золы (сорбент С1).

Адсорбционная емкость золы по отношению к катионам меди определялась экспериментально на модельных растворах. После исследования полученные данные использовались для построения изотермы адсорбции катионов меди сорбентом С1 в статическом режиме.

Для изучения механизма адсорбции материалом С1 проводились эксперименты при различных температурах. Получены изотермы и изостеры адсорбции. Исследована кинетика процесса, рассчитаны константа скорости адсорбции. Показано, что при повышении температуры, константа скорости адсорбции катионов меди уменьшается, что подтверждает неактивированную адсорбцию.

С помощью уравнения Аррениуса графическим методом рассчитана энергия активации процесса, значение которой указывает на протекание физической адсорбции ионов меди сорбентом С1.

Для использования золы в технологической схеме доочистки сточных вод, предлагается использовать адсорберы с загрузкой гранулированным материалом (сорбентом С2). С этой целью из сорбента С1 получены гранулы сорбента С2 путем перемешивания с жидким натриевым стеклом, окатыванием вручную. Соотношение золы и связующего – 2:1. Размер полученных гранул варьируется от 0,4 до 2,6 мм. Определены

технологические характеристики гранулированного материала С2: суммарный объем пор, удельная поверхность, насыпная плотность.

Проведены экспериментальные исследования адсорбции катионов меди сорбентом С2 в динамических условиях.

С помощью уравнения Шилова были рассчитаны время и коэффициент защитного действия слоя.

Определен уровень токсичности водной вытяжки сорбента С2 методом биотестирования на ракообразных *Daphnia magna* Str. и одноклеточных пресноводных водорослях *Scenedesmus quadricauda* (Turp) Breb. Водная вытяжка сорбента не оказывает острого токсического воздействия на тест-объекты, что позволяет применять его для очистки сточных вод.

В четвертой главе представлена разработанная принципиальная технологическая схема очистки сточных вод компании ООО «ЕЛТОНС» от ионов тяжелых металлов.

Представлена принципиальная технологическая схема очистки сточных вод гальванического производства с предлагаемыми блоками доочистки, работающих в разных режимах:

- проведение процесса в статическом режиме в аппаратах с механическим перемешиванием с использованием сорбента С1;
- использование адсорберов с загрузкой из сорбента С2.

Рассчитан адсорбционный фильтр.

Для адсорбции в статическом режиме показано, что сорбент С1 необходимо вводить противоточно технологией трехступенчатого ввода. Применяется механический способ перемешивания адсорбента со сточной водой (эффективность очистки – 85,9%). Для адсорбции в динамических условиях целесообразно использовать адсорбер. После расчетов автором был сделан вывод, что наиболее эффективной является очистка сточных вод от катионов меди в динамических условиях (эффективность очистки – 97,8%).

Отработанный сорбент С2 предлагается либо 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, что позволит уменьшить количество выбросов газа в окружающую среду на 40 % и снизить недожог в три раза, повысив таким образом выход полезного тепла.

В пятой главе рассчитаны капитальные затраты на производственное оборудование при получении сорбционного материала; себестоимости изготовления 1 т сорбентов С1 и С2 (11,2 и 15,6 тыс. руб.); затраты на основные материалы; амортизация оборудования, транспортных средств и дорогостоящего инструмента; затраты на электроэнергию; себестоимость очистки 1 м³ сточных вод от ионов тяжелых металлов с помощью полученных

сорбентов (35,0 и 37,4 тыс. руб.); размер предотвращенного экологического вреда (2 940,4 тыс. руб./год), который включает размер вреда причиненного водному объекту сбросом вредных (загрязняющих) веществ в составе сточных вод, в результате загрязнения почв сточными водами ООО «ЕЛТОНС» и порчи почв при складировании на ее поверхности растительных отходов; экономического эффекта (1 505 тыс. руб./год) от использования предлагаемой технологии очистки сточных вод золой органических отходов.

В приложении к работе представлены результаты апробирования полученных результатов исследования.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций

Обоснованность научных положений и выводов работы не вызывают сомнений, так как они базируются на известных физико-химических законах, не противоречат данным научно-технической информации и подтверждаются лабораторными экспериментальными исследованиями.

Достоверность результатов

Экспериментальные исследования и контроль процессов очистки сточных вод проводились по методикам и методам, применяемым при изучении адсорбции из водных растворов, применялись методы аналитического анализа с использованием высокочувствительного оборудования и средств измерений. Результаты экспериментальных исследований получены методом многократных измерений и статистически обработаны. Полученные значения погрешности измерений при воспроизводимости результатов не выходят за пределы допустимых и подтверждены промышленными испытаниями. Все это позволяет обеспечить достоверность результатов исследования.

Научная новизна результатов

Соискателем впервые получены следующие результаты:

- предложен 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 окружающей среды;

- разработан и получен 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: утилизация растительных отходов и очистка сточных вод от катионов меди до уровня ПДК вредных веществ сброса в водоемы рыбохозяйственного назначения;

– впервые экспериментальным путем получены 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 %). Полученные данные позволили осуществить выбор наиболее эффективного метода сорбционной очистки;

– изучен механизм адсорбции катионов меди золой, полученной при сжигании растительных отходов. Установлено, 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).

Значимость результатов для науки и практики

Соискателем предложены эффективные способы снижения экологического воздействия на объекты окружающей среды в результате очистки сточных вод от катионов меди сорбентами на основе растительных отходов и утилизации многотоннажного отхода с получением продукта, обладающего потребительскими свойствами.

Разработанные автором способы модификации растительных отходов обладают несомненной научной значимостью и могут быть использованы при разработке технологий утилизации отходов производства и потребления растительного происхождения.

Полученные результаты имеют практическую значимость. Усовершенствована 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 (производительность – 0,7 м³/ч; насыпная плотность гранул – 665 кг/м³; удельная поверхность гранул – 158 м²/г; перепад давления насыпного слоя – 2,99 кПа; масса сорбента С2 для загрузки 1 фильтра – 1939,14 кг; коэффициент диффузии – 6,25·10⁻¹³ м²/с; коэффициент массоотдачи – 2,2·10⁻⁷ м/с; объемный коэффициент массоотдачи – 0,01 с⁻¹).

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 2940,4 тыс. руб./год. Эффективность метода подтверждается актами об использовании результатов исследований в компании ГК «Росатом» и ООО «ЕЛТОНС». Экономическая эффективность внедрения предложенной технологии составляет 1505,7 тыс. руб./год.

Полученные результаты экспериментальных исследований могут быть использованы в учебном процессе при реализации образовательных программ направлений бакалавриата 20.03.01 – Техносферная безопасность и магистратуры 20.04.01 – Техносферная безопасность.

Оценка содержания диссертации

Диссертация написана грамотным литературным языком с использованием научных и инженерных терминов. В работе проведен подробный анализ существующих способов очистки сточных вод от катионов меди, способов переработки отходов с получением сорбционных материалов, достаточно подробно описаны методики проведения экспериментальных исследований. Результаты экспериментов и их обсуждения убедительны и согласуются с представленным графическим материалом. Материал изложен последовательно и логично.

Вместе с тем по диссертационной работе имеются несколько замечаний и предложений:

1. Слишком большой объем литературного обзора. Не понятно, с какой целью автор так подробно (на 8 страниц) описывает процессы аэробной и анаэробной очистки сточных вод, если работа посвящена сорбентам на основе растительных отходов. И вообще получению сорбционного материала и исследованию его свойств отводится всего 7 страниц текста – с. 87 по 94.

В работе нет четкого объяснения, какие виды растительных отходов использовались в работе. По-видимому, автор использовал отходы фруктов и овощей, пять-таки, не ясно, каких именно. Многие отечественные и зарубежные авторы трактуют растительные отходы как листья, стебли, шелуху, скорлупу плодов, орехов и т.д., но никак не как отходы плодов (яблок, груш, помидоров и т.д.).

Как автор предполагает их сжигать? Как и где их сушить до влажности 3%? Не указан выход сорбционного материала с 1 т сжигаемых растительных остатков.

2. Не ясно (табл. 3.1) откуда в сточной воде предприятия такая высокая концентрация ионов меди ($5,08 \text{ мг/дм}^3$)? При $\text{pH} = 6$ в соответствии со справочными данными происходит полное осаждение $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

3. В главе 2 не приведена методика определения ионов меди.

4. На стр. 56 указано, что растительные отходы – фрукты, овощи – имеют содержание влаги 80-90 %, а при расчете параметров котла

указывается, что влажность растительных отходов (с. 75), надо понимать, фруктов и овощей, составляет от 3 %. Где истина?

В разделе 3.3 при расчете характеристик котла влажность растительных отходов, подлежащих сжиганию, показана 3%, что никак не соответствует действительности. При этом растительные отходы заменяются термином "топливо", с. 75.

5. Каким образом (способом) получали гранулы сорбента? Исследовалась ли прочность гранул?

6. В расчетах получено, что масса гранул для загрузки одного адсорбционного фильтра составляет 1939,14 кг. Однако не ясно, сколько раз в год следует менять загрузку.

7. В работе приводится химический состав отходов, поступающих на сжигание. Вызывает вопрос присутствие там $Fe_{общ}$, SiO_2 , Al ?

8. Не ясно, по какой методике рассчитывались выбросы с отходящими газами от котла. В "Методике определения выбросов загрязняющих веществ в атмосферу при сжигании топлива в котлах производительностью менее 20 Гкал/час" приводится другая схема расчета. В диссертации не указана также производительность котла. Не указан вид топлива и сжигаемых отходов (помидоры, яблоки, солома, скорлупа и т.д.).

9. Котел ДКВр-10-13С, на который ссылается автор диссертации, работает на антраците, а не на пищевых отходах. В работе (с. 78) при расчете количества выбрасываемых твердых частиц не указано количество израсходованного топлива (размерность) и его вид (формула 3.10). Если автор предполагает сжигать отходы овощей, то следует указать их теплотворную способность в сравнении с другими видами топлива.

10. Куда предполагается использовать жидкость после фильтр-пресса?

Отмеченные недостатки в целом не влияют на общую положительную оценку работы Аджигитовой А.А. и не снижают научную и практическую значимость проведенного исследования.

Публикации, отражающие основное содержание диссертации

Основное содержание работы изложено в 18 научных трудах, из них 2 статьи опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах в соответствии с перечнем ВАК Минобрнауки России, 1 статья – в журнале, входящем в международные реферативные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science, 15 публикаций – в материалах конференций различного уровня.

Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации.

Заключение

Диссертационная работа **Аджигитовой Айгуль Айдаровны** отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» утвержденное постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г., № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и представляет собой завершённую 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.

Диссертационная работа **Аджигитовой Айгуль Айдаровны** отвечает требованиям паспорта специальности 1.5.15. Экология (пункт 5 «Разработка экологически безопасных технологий и материалов, процессов подготовки и повышения качества продукции, утилизации промышленных отходов») и ее автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 1.5.15. Экология.

Официальный оппонент

Профессор кафедры промышленной экологии
ФГБОУ ВО «Белгородский государственный
технологический университет
им. В.Г. Шухова» (БГТУ им. В.Г. Шухова),
доктор технических наук
(03.00.16 – Экология),
профессор

Свергузова Светлана Васильевна

19.11.24г.

Подпись д.т.н., профессора
С.В. Свергузовой заверяю

Первый проректор
БГТУ им. В.Г. Шухова
д.т.н., профессор



Евгений Иванович Евтушенко

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова»,

308012, Белгородская область, г. Белгород, ул. Костюкова, д. 46,

Тел.: +7 (4722) 55-47-96, +7 (905) 170-08-34.

E-mail: pe@bstu.ru

Вход. № 05-8276
«06» 12 2024 г.
подпись