

В диссертационный совет по защите
диссертаций
на соискание ученой степени
кандидата технических наук
24.2.428.02 при ФГБОУ ВО «Уфимский
государственный нефтяной технический
университет»

ОТЗЫВ

Официального оппонента *Свергузовой Светланы Васильевны*, доктора технических наук, профессора, профессора кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО "Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова" по диссертационной работе **Араслановой Ляйсан Хадисовны** на тему: "Очистка сточных вод от тяжелых металлов и нефтепродуктов сорбентами на основе промышленных отходов", представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.5.15. Экология

Диссертационная работа имеет классическую структуру и состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы. Диссертация изложена на 125 страницах машинописного текста, включая 47 рисунков, 23 таблицы. Библиографический список насчитывает 127 наименований.

Актуальность темы диссертации определяется тем, что при работе современных предприятий различных отраслей промышленности – машиностроения, нефтепереработки, нефтехимии и др. – образуются значительные объемы сточных вод, содержащих множество экотоксикантов – ионов тяжелых металлов, нефтепродукты и др., что представляет серьезную проблему экологии. При очистке подобных стоков применяют различные физико-химические способы и методы, многие из которых дорогие и не всегда позволяют достичь нужного результата. Одним из наиболее эффективных среди них являются сорбционные методы с использованием различных сорбентов отечественного и импортного производства, многие из которых имеют высокую стоимость и не всегда эффективны. Поэтому поиск недорогих и эффективных сорбентов на основе отходов промышленности являются актуальной задачей и позволяет решать две экологические проблемы – утилизацию отходов и создание нового продукта для очистки сточных вод.

Цели и задачи, сформулированные диссертантом, в процессе исследования достигнуты. Положения, выносимые на защиту, доказаны, чему способствовало применение современных методов анализа, программно-аналитических комплексов и статистической обработки полученных результатов.

Научная новизна полученных результатов заключается, прежде всего, в теоретическом обосновании и экспериментальном доказательстве возможности реализации способа получения новых пористых сорбентов из отходов горно-обогатительных комбинатов и природных материалов: глины, гуматов натрия, полученных на основе экстракции отходов добычи бурого угля; установлении зависимостей адсорбционной активности полученных новых сорбентов от условий получения; исследовании адсорбционных свойств разработанных новых, в том числе

модифицированных сорбентов для очистки сточных вод, а также в том, что впервые определены кинетические и термодинамические параметры процесса адсорбции ионов тяжелых металлов и извлечения нефтепродуктов на поверхности новых разработанных сорбентов.

Получены в целом весьма обширные результаты, имеющие значительную научную новизну и ценность.

Существенна и **практическая значимость** диссертационной работы для производства, поскольку ее результаты позволяют разработать технологическую схему получения новых сорбентов на основе отходов горно-обогатительных комбинатов и гуматов натрия, полученных из отходов добычи бурого угля, а также недорогих природных материалов – глин.

Во **введении** диссертант обосновывает актуальность исследования, формулирует цель и задачи диссертации, научную новизну и практическую значимость результатов исследований.

В **первой главе** приведены данные о современных проблемах загрязнения и очистки промышленных сточных вод. Рассмотрены основные методы очистки сточных вод, виды сорбентов, полученных на основе переработки отходов промышленности. Отдельно рассмотрены гуминовые соединения как потенциальное сырье для получения и модификации сорбентов для очистки промышленных сточных вод.

Во **второй главе** приведены методики получения сорбентов и методы исследования физико-химического состава отходов и сорбентов, аналитического контроля и исследование состава сточных вод.

В **третьей главе** описаны особенности получения сорбентов на основе отходов ГОК и гуминовых соединений, результаты исследований физико-химических свойств сорбентов, состав и структура, изучена зависимость сорбционной эффективности от состава и свойств сорбентов; определены оптимальные параметры сорбентов для очистки сточных вод.

Автором исследовано влияние параметров температурного режима на качество сорбентов, изменение минералогического состава хвостов Учалинского ГОК, глины и сорбентов на их основе в зависимости от температуры; исследована зависимость размера и количества пор в сорбенте от температуры обработки. Установлено, что после обработки при температуре выше 900 °С образцы имеют четко выраженную структуру с развитой удельной поверхностью, поры имеют более правильные геометрические формы. Агрегаты после удаления соединений серы имеют рыхлую и в то же время прочную структуру. Установлена зависимость эффективности сорбционной очистки от фракционного состава и температуры термообработки сорбентов. Установлено, что оптимальным составом сорбентов является соотношение 50 % отхода ГОК и 50 % монтмориллонита Талалаевского месторождения.

Изложена методика получения сорбентов, в соответствии с которой получены лабораторные образцы сорбентов оптимальных составов.

Четвертая глава посвящена исследованию эффективности очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов (Fe^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cu^{2+}). Установлено, что эффективность очистки для ионов Fe(III) при этом достигает 99,9 %, Cd(II) – 98 %, Zn(II) – 98 %, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – 99,7 %, Cu(II) – 95,3 %.

Автором определены эффективные константы скорости процесса адсорбции ионов тяжелых металлов из модельных сточных вод; установлены статические сорбционные емкости разработанных сорбентов по ионам исследуемых металлов; выполнены кинетические и термодинамические расчеты. На основании зависимостей K_p , от T , полученных в рамках уравнения Ленгмюра, были определены термодинамические параметры ΔG , ΔH и ΔS на примере модельных сточных вод, содержащих ионы Fe^{3+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} и сорбентов из отходов УГОК-МГ (1:1). По полученным величинам ΔH процесса для ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} (39,9 и 24,1 кДж/моль, соответственно) было высказано предположение о физическом характере процесса, а по величине ΔH для ионов Fe^{3+} ($\Delta H = 81$ кДж/моль) - о частично химическом характере. Отрицательная энергии Гиббса, ΔG , свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса.

Пятая глава посвящена исследованию эффективности очистки модельных сточных вод, загрязненных нефтью и нефтепродуктами с использованием сорбентов на основе отходов ГОК. Для исследований использовали модельные стоки, содержащие легкие и тяжелые фракции нефтепродуктов и разработанные сорбенты. Была исследована зависимость эффективности очистки от длительности процесса очистки, от емкости адсорбции, состава адсорбентов. Установлено, что сорбенты на основе отходов Учалинского и Бурибаевского ГОК в композиции с метиленовым голубым, модифицированным гуматом натрия, имеют наибольшую эффективность и максимальную скорость адсорбции, т.е. могут быть рекомендованы для дальнейшего использования.

Выводы диссертационной работы соответствуют поставленным задачам, обоснованы, логичны и полно отражают результаты проведенного исследования.

Достоверность и степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций подтверждается использованием комплекса современных методов исследования и анализа, применением широко известных зарубежных и российских методических документов и лабораторного оборудования. Основные научные положения базируются на классических закономерностях, а результаты не противоречат имеющимся литературным данным.

Результаты работы апробированы на научных конференциях, в том числе международных, опубликованы в соответствующих сборниках материалов конференций. По теме диссертации опубликовано 23 работы, в том числе 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ и входящих в списки международного цитирования Web of Science, тезисы 17 докладов на Международных и Всероссийских конференциях.

Теоретические положения представленной диссертационной работы, результаты исследований широко используются в учебном процессе при обучении студентов специальности 20.03.00 "Техносферная безопасность", применяются при проведении лабораторных и практических работ по дисциплине "Промышленная экология", а также могут быть использованы для разработки технологического регламента производства сорбентов на основе отходов горно-обогатительного комбината для очистки сточных вод и внедрения в производство на предприятиях, занимающихся промышленным получением сорбентов, а также процессами водоочистки и водоподготовки.

Автореферат отражает и полностью соответствует содержанию диссертации. По содержанию, объектам и методам исследований диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.5.15 "Экология".

В работе в соответствии с паспортом специальности решаются следующие основные теоретические и практические проблемы, связанные с переработкой и утилизацией промышленных отходов, очисткой сточных вод.

Содержание диссертации включает области исследований, соответствующих п.5 Паспорта специальности: "Разработка экологически безопасных технологий и материалов, процессов подготовки и повышения качества продукции, утилизации промышленных отходов".

В то же время диссертационная работа не лишена недостатков, поэтому возник ряд **вопросов, замечаний и пожеланий:**

1. В диссертации (глава 5) описывается процесс адсорбции нефтепродуктов из модельных сточных вод. Однако в данном случае применения термина "адсорбция нефтепродуктов", по-видимому, неправомерно, поскольку адсорбция предполагает процесс извлечения из раствора растворенного вещества, а нефтепродукты, в большинстве своем, в воде не растворяются. Вероятно, более целесообразно использовать слово "нефтепоглощение" или "нефтеизвлечение" вместо "адсорбция нефти".

2. В методике исследования эффективности процесса адсорбции (п. 2.8.1) указано, что "сорбент перемешивали с 50-100 мл раствора..." "...в течение 1-2 часов. Через каждые 5 минут отбирали пробы для проведения анализа концентрации экотоксикантов". Вопрос: почему через каждые 5 минут? Какой объем пробы на анализ? В течение 2 часов будет отобрано 24 пробы? Какой при этом объем жидкости будет взят?

3. Не ясно, зачем автор описывает общеизвестные методики определения ионов тяжелых металлов Fe(III), Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr(VI), Cu^{2+} .

4. В работе приводится химический состав образцов отходов ГОК и глины Талалаевского месторождения. Однако для более полной информации желательно было бы изучить минеральный состав образцов для того, чтобы можно было предположить, какие процессы могут протекать при термообработке и очистке сточных вод. Кроме того, в названии к табл. 3.1 указано "химический состав образцов при температурах 20 °C и 950 °C". Однако не ясно, где какой образец. Имеются вопросы также к составам, указанным в этой таблице. Так, например, содержание SiO_2 в образце отходов ГОК составляет 27,83 %, в глине Талалаевского месторождения – 25,4 %, а образец сорбента состава X:Г = 50:50 содержит более 48 % SiO_2 . Возникает вопрос: как продукт на основе глины и отхода ГОК может содержать SiO_2 больше, чем в исходных материалах? Аналогичные вопросы возникают ко многим другим оксидам, представленным в этой таблице.

5. На рентгенограммах рис. 3.1, 3.2 не указаны пики отражения, низкая четкость, трудно разобрать что-либо. На кривой термогравиметрического анализа не указаны фазовые переходы (рис. 3.3).

6. В таблице 3.8 указана исходная концентрация ионов Fe(III) 0,7 мг/дм³ и Cd(II) 0,1 мг/дм³. Не ясно, с чем связана столь низкая исходная концентрация в модельном растворе перед очисткой.

7. На с. 76 указано, что концентрация ионов Fe(III) до 170-200 мг/дм³ значение COE стремится к пределу 200 мг/г. Но на графике нет такого значения. Кроме того, размерность параметра А указана как мг/дм³, в то время как правильно – мг/г.

8. В разделе 4.4 не указаны дозы добавляемых сорбентов. Не уточняется pH процесса. А от pH зависит форма существования Cr(VI) $Cr_2O_7^{2-}$ или CrO_4^{2-} . Отсюда и

механизм может быть другой. Кроме того, на с. 87 упоминается "хромистый поток". Что имеется в виду? Соединения CrO_2 или что-то другое?

Заключение

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы и не снижают практической и научной ценности выполненных научных исследований

Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы. Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с требованиями к такого рода документам, иллюстрированы наглядными рисунками, изложены лаконичным языком строго в научном стиле.

Все выводы, как по отдельным разделам, так и по диссертации в целом, показывают результативность проведенных исследований.

Диссертационная работа Араслановой Ляйсан Хадисовны на тему "Очистка сточных вод от тяжелых металлов и нефтепродуктов сорбентами на основе промышленных отходов" представляет собой самостоятельное законченное научное исследование с грамотно поставленными и решенными задачами, посвященными снижению негативного антропогенного воздействия на окружающую среду, оказываемого объектами нефтехимической и нефтеперерабатывающей отраслей промышленности при очистки сточных вод с помощью сорбционных материалов. По своей новизне, значимости полученных результатов, личному вкладу автора диссертационная работа полностью соответствует специальности 1.5.15. Экология.

Диссертация соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, а ее автор Арасланова Ляйсан Хадисовна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.5.15. Экология.

Официальный оппонент

доктор технических наук

специальность: 03.00.16 – Экология

профессор, проф. кафедры Промышленной экологии

ФГБОУ ВО "Белгородский государственный технологический

университет им. В.Г. Шухова"

05.02.24г



Светлана Васильевна Свергузова

Почтовый адрес: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46.

Телефон: (4722)55-47-96

Электронная почта: re@intbel.ru

Подпись Свергузовой Светланы Васильевны заверяю

Первый проректор БГТУ им. В.Г. Шухова,

д.т.н., профессор



Евтушенко Евгений Иванович