

## **О Т З Ы В**

официального оппонента на диссертационную работу  
АРАСЛАНОВОЙ ЛЯЙСАН ХАДИСОВНЫ на тему:  
**«ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И  
НЕФТЕПРОДУКТОВ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ  
ОТХОДОВ»** на соискание учёной степени кандидата технических наук  
по специальности 1.5.15. Экология

### **Актуальность темы диссертации**

Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих и машиностроительных предприятий от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов остается одной из сложно решаемых экологических и технологических проблем. Обеспечение нормативных требований к качеству очистки воды от экотоксикантов невозможно без применения сорбционных методов с использованием сорбентов различного типа.

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

В диссертационной работе представлены:

- результаты исследований по получению композиционных сорбционных материалов на основе многотоннажных отходов горно-обогатительных комбинатов - хвостов обогащения, глины и гуматов натрия для очистки сточных вод от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов;
  - установленные закономерности адсорбционной очистки сточных вод от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов на полученных образцах сорбентов;
  - разработанный способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) и нефтепродуктов с использованием новых сорбентов на основе промышленных отходов.
- что определяет актуальность темы диссертации и решаемых соискателем задач.

### **Общая характеристика работы**

Цель работы – создание способа очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов с использованием сорбентов, полученных на основе отходов промышленности – хвостов обогащения (ХО) горнодобывающих комбинатов и гуминовых соединений, полученных из отходов добычи бурого угля.

Для достижения поставленной цели соискателем были сформулированы и решены следующие задачи:

- разработан способ получения новых пористых сорбентов на основе отходов (хвостов) ГОК, гуматов натрия (ГН);

- исследованы основные физико-химические свойства сорбентов в зависимости от технологических параметров получения и обоснован выбор оптимальных условий;
- исследована эффективность, кинетические и термодинамические характеристики процесса адсорбции при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов;
- разработан способ очистки сточных вод от тяжелых металлов и нефтепродуктов с использованием новых сорбентов на основе промышленных отходов.

Рецензируемая диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, библиографического списка использованной литературы, включающего 127 наименований. Работа изложена на 131 страницах машинописного текста, содержит 47 рисунков, 23 таблицы.

**Во введении** обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

**В первой главе** (стр. 11 - 42) рассмотрены проблема состояния водных объектов РФ и основные способы очистки сточных вод промышленных предприятий от экотоксикантов.

Большое внимание уделено вопросам адсорбционной очистки сточных вод, способам получения сорбентов из природных материалов и отходов производств, возможности их активации и модифицирования.

**Во второй главе** (стр.43-58) представлены объекты исследования, описаны методы и методики проведения исследований по получению сорбционных материалов на основе отходов горно-обогатительных комбинатов (ГОК) - хвостов обогащения, глины и гуматов натрия и их применению для очистки сточных вод от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов (ИТМ), описаны используемые лабораторные установки и аналитическое оборудование.

В исследованиях широко использованы методы физико-химического анализа и современное аналитическое оборудование: рентгено-флуоресцентный энерго-дисперсионный анализ (РФЭДА), атомно-эмиссионная спектроскопия, рентгено-фазовый анализ, термогравиметрический и др.

Обработка экспериментальных данных проводилась с использованием программ Microsoft Office, MathCad.

**Третья глава** рецензируемой работы (стр. 59-75) посвящена разработке способов получения пористых сорбентов на основе отходов ГОК и гуматов натрия, выделенных из бурого угля. Глава содержит четыре раздела.

Автором подробно исследованы физико-химические характеристики, химический и минералогический состав отходов нескольких горно-обогатительных комбинатов ГОК и глины, используемой в сорбентах в качестве связующего, проведен рентгено-фазовый анализ образцов, определено содержание тяжелых металлов в валовой и подвижной формах в образцах отходов.

Для удаления подвижных форм ТМ разработан способ отмывки отходов 0,01% раствором соляной кислоты. Установлено, что после двухкратной промывки содержание ИТМ в образцах не превышает ПДК.

Методами термогравиметрического анализа установлены температурные интервалы и фазовые превращения отходов ГОК при термообработке. Установлено, что фазовые и химические превращения в отходах ГОК наблюдаются в интервале температур 400-900°C.

Араслановой Л.Х. проведены исследования химического состава исходных компонентов – хвостов ГОК (ХО) и глины (Г) и сорбента на их основе методом рентгенофлуоресцентного энерго-дисперсионного анализа (РФЭДА) при температурах 20 °C и 950 °C и показано, что при термической деструкции отходов ГОК происходит снижение в отходах содержания фазы пирита и серы, что сопровождается формированием пор.

Для обоснованного выбора температурного режима обработки сорбентов исследована зависимость эффективности извлечения ионов железа (III), цинка и кадмия из модельного раствора от фракционного состава сорбента и температуры обработки (400, 600 и 900°C).

Установлено, что максимальная степень извлечения ионов ТМ достигается на образцах сорбентов с фракцией 0,5 - 0,9 мм, полученных обработкой композиции (отходы ГОК и глина) при 800-900 °C.

Исследовано влияние массового соотношения отходы ГОК: глина на эффективность поглощения ИТМ.

На основании проведенных исследований установлены оптимальный состав сорбента, условия его получения, разработан способ и технологическая схема получения сорбента.

Известно, что гуминовые кислоты и гуматы способны образовывать устойчивые комплексные соединения с ИТМ, а также связывать углеводороды нефти. Для повышения эффективности извлечения ИТМ и нефтепродуктов автором предложен способ модификации поверхности полученных сорбентов раствором гуматов натрия.

Проведенные исследования позволили Араслановой Л.Х. получить два вида сорбентов: минеральные сорбенты на основе отходов трех ГОК и глины (сорбенты СУ, СС, СБ) и органоминеральные сорбенты, содержащие гуматы натрия (СУ-ГН).

В четвертой главе (76 -106стр.) представлены результаты исследования эффективности очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов в ( $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ) полученными образцами сорбентов.

Доказана высокая эффективность извлечения ИТМ на образцах. Установлено повышение степени извлечения ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  на органоминеральных сорбентах.

Автором подробно изучены закономерности адсорбции ИТМ на полученных сорбентах.

Построение кинетических кривых адсорбции позволило автору определить порядок реакции и константу скорости процесса.

Исследование изотерм адсорбции ИТМ, построение изотерм в координатах уравнений Ленгмюра и Френдлиха позволили автору определить механизм адсорбции (физическая и активированная хемосорбция) и рассчитать константы адсорбционного равновесия.

Исследование влияния температуры (10,15,20°C) на константу равновесия адсорбции ИТМ позволили рассчитать термодинамические параметры процесса: теплоту адсорбции, изменение энтропии и энергии Гиббса.

На основании данных по величине теплоты адсорбции ИТМ автор, совершенно справедливо, доказал, что процесс извлечения ионов цинка и кадмия протекает по механизму физической адсорбции, а извлечение ионов железа (III) – по хемосорбционному механизму.

Автором определены удельные поверхности адсорбентов по величине адсорбции размеру и площади молекулы красителя – метиленового голубого, широко используемого при определении сорбционной активности промышленных сорбентов.

Установлено, что наибольшей удельной поверхностью обладает сорбент, полученный термообработкой при температуре 800 °С и модифицированный гуматами. Этот образец характеризуется и повышенной сорбционной активностью при извлечении ИТМ ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ).

Соискателем проведены испытания сорбентов на реальных сточных водах АО «Уфимское приборостроительное производственное объединение» г. Уфа (АО «УППО»), которые доказали высокую эффективность их применения.

**В пятой главе (стр.107-116)** представлены результаты исследования очистки воды от нефти и нефтепродуктов на полученных образцах сорбентов.

Автором с целью приготовления модельных сточных вод, загрязненных нефтью, методом хромато-масс-спектрометрического анализа были изучены химические составы легких Н-1 и тяжелых Н-2 образцов Возейской нефти (Республики Коми, ООО «Лукойл», Усинск Нефтегаз, ООО «Лукойл-Коми»).

Для исследования эффективности очистки модельных и реальных сточных вод, загрязненных нефтью нефтепродуктами, использовали образцы полученных сорбентов (СУ, СБ, СС, СУ-ГН, СБ-ГН), а также для сравнения - активированный уголь БАУ-А.

Исследованы кинетические закономерности адсорбционной очистки нефтезагрязненных сточных вод, рассчитаны константы скорости процесса извлечения нефти для исследуемых образцов сорбентов. Показана, что наибольшей эффективностью и адсорбционной емкостью по нефтепродуктам обладают образцы органоминеральных сорбентов, модифицированных гуматами. Значение сорбционной активности образцов превышает эту величину по сравнению с БАУ.

### **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 и научная новизна результатов**

Экспериментальные исследования и контроль процессов очистки сточных вод от ИТМ и нефти проводились по методикам принятым в практике очистки сточных вод, и методам, применяемым при изучении адсорбции из растворов. Анализ полученных образцов сорбентов проводился по методикам, используемым для оценки качества промышленных сорбционных материалов, что позволило соискателю получить достоверные результаты.

При проведении исследований использовано современные методы физико-химического анализа и соответствующее аналитическое оборудование, что обеспечивает получение достоверных результатов.

Соискателем впервые получены следующие результаты:

- решена экологическая проблема утилизации отходов ГОК – хвостов обогащения с получением пористого сорбционного материала, обладающего адсорбционной активностью по отношению к ИТМ и нефтепродуктам;

- впервые предложены и экспериментально реализованы способы получения пористых сорбентов из отходов горно-обогатительных комбинатов и природных материалов – глины, гуматов натрия, полученных на основе экстракции отходов добычи бурого угля, установлены условия и технологические параметры получения сорбентов;

- установлены закономерности и механизмы извлечения ИТМ и нефтепродуктов на полученных образцах сорбентов;

- определены кинетические и термодинамические параметры процесса адсорбции ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов на разработанных сорбентах, константы скорости процесса адсорбции ИТМ из модельных и реальных сточных вод.

- на основании расчета энергии Гиббса, теплоты адсорбции, констант скорости адсорбции показано, что процесс адсорбции ионов цинка и кадмия, дихромат-иона протекает по механизму физической адсорбции, а извлечение ионов железа (III) – по хемосорбционному механизму.

### **Значимость результатов для науки и практики**

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

Разработанные автором способы получения сорбентов обладают несомненной научной значимостью и могут быть использованы при разработке технологий утилизации подобных отходов.

Способ получения сорбента защищен патентом РФ «Способ получения композитного сорбента для очистки сточных вод на основе отходов горно-обогатительных комбинатов».

Полученные результаты имеют практическую значимость.

Соискателем разработан способ и технологическая схема получения сорбентов для очистки сточных вод промышленных предприятий.

### **Оценка содержания диссертации**

Диссертация написана грамотным литературным языком с использованием научных и инженерных терминов. Автором проведен значительный объем экспериментальных исследований. Результаты экспериментов и их обсуждения убедительны и согласуются с представленным графическим материалом. Материал изложен последовательно и логично.

Вместе с тем по работе имеются несколько замечаний и предложений:

- Автором доказано, что адсорбция ИТМ и нефтепродуктов на полученных образцах сорбента протекает по механизму физической адсорбции в порах сорбента. Целесообразно было провести определение суммарного объема пор, например, по влагоемкости, параметров пористой структуры – объемов микро- и мезопор.

- Эффективность извлечения ИТМ и нефтепродуктов на полученных образцах сорбента сравнивается с АУ марки БАУ, что не особенно корректно. БАУ является углеродным сорбентом, характеризуется высокой удельной поверхностью (600 - 700 м<sup>2</sup>/г) и емкостью по ароматическим углеводородам порядка 100 - 200 мг/г в зависимости от исходной концентрации. Сорбция ИТМ протекает на БАУ по ионообменному механизму на кислородсодержащих группах (фенольных, карбоксильных). Более корректно было бы провести сравнение свойств полученных сорбционных материалов с неорганическими сорбентами - цеолитами, силикагелями и др.

- В работе недостаточное внимание уделено вопросам возможности десорбции адсорбированных веществ, регенерации отработанных сорбентов и способам их утилизации.

- Целесообразно было бы в работе представить укрупненную технико-экономическую оценку разработанного способа получения сорбента, рассчитать предотвращенный экологический ущерб.

Отмеченные недостатки в целом не влияют на общую положительную оценку работы АРАСЛАНОВОЙ ЛЯЙСАН ХАДИСОВНЫ и не снижают высокую научную и практическую значимость проведенного исследования.

### **Публикации, отражающие основное содержание диссертации**

Основное содержание работы изложено в 24 научных трудах, в том числе: 4 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в

перечень ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ, 4 статьи в журналах, включенных в базу данных Web of Science; 15 работ в материалах конференций различного уровня и в сборниках научных трудов, получен 1 патент Российской Федерации.

### Заключение

Диссертационная работа Араслановой Л.Х. на тему «Очистка сточных вод от тяжелых металлов и нефтепродуктов сорбентами на основе промышленных отходов», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.5.15. Экология, является завершенным самостоятельным научно-квалификационным исследованием, в которой представлено научно обоснованное технологическое решение проблемы утилизации отходов горно-обогатительных комбинатов – хвостов обогащения и переработки бурого угля с получением сорбционных материалов и предложен способ очистки сточных вод с использованием данных сорбентов. Таким образом, в работе решены важные научные задачи для развития промышленной экологии. Диссертация полностью отвечает 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: 05.23.04. Водоснабжение,  
канализация, строительные системы  
водных ресурсов  
профессор, профессор кафедры  
охраны окружающей среды  
Пермского национального  
исследовательского  
политехнического  
университета (ПНИПУ)



Ирина Самуиловна Глушанкова

Подпись д.т.н., профессора  
И. С. Глушанковой заверяю

15.02.2024г.

Ученый секретарь ПНИПУ,  
к.ист.н., доцент

Владимир Иванович Макаревич

614990, г. Пермь,  
Комсомольский проспект, 29,  
Тел.: (342) 219-80-67, 212-39-27.  
Факс: (342) 212-11-47. E-mail: rector@pstu.ru

