

УТВЕРЖДАЮ



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский
государственный
технологический институт
(технический университет)»
(СПбГТИ(ТУ))

Московский пр., д.26, г.Санкт-Петербург, 190013,
телеграф: Санкт-Петербург, Л-13, Технолого,
факс: ректор (812) 710-6285, общий отдел (812) 712-7791,
телефон: (812) 710-1356,
E-mail: office@technolog.edu.ru

15.04.2019 № 949

Ректор

ФГБОУ ВО «Санкт-
Петербургский государственный
технологический институт
(технический университет)»

А.П. Шевчик
Шевчик
«09» апреля 2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Зеньковой Елены Васильевны на тему
«Технологические основы рециклинга отходов мебели в активные угли»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальности 05.17.07. – «Химическая технология топлива и
высокоэнергетических веществ».

Актуальность темы диссертационной работы.

Наиболее неблагоприятный аспект глобальной индустриализации – отрицательное воздействие на окружающую среду. Многие технологические открытия ведут к постепенному экономическому росту многих стран, но в то же время они вызывают серьезные экологические риски и проблемы. Большие концентрации токсичных загрязнений создают острую экологическую проблему очистки воды, особенно в густонаселённых городах, где спрос на воду особенно велик. В последние несколько десятилетий адсорбция стала хорошо известной техникой удаления загрязняющих веществ; активированный уголь является

преобладающим адсорбентом для санитарной очистки воды с низкими концентрациями загрязняющих веществ.

Грамотное обращение с отходами — жизненно важная задача для любого крупного города. В таких крупных городах как Москва, Санкт-Петербург, Владивосток, Казань, Нижний Новгород, Новосибирск и др., объемы ТБО (твердых бытовых отходов) вывезенных на свалки и полигоны за последние десять лет резко возросли, в большинстве случаев увеличение произошло в 2-5 раз. В последнее время заметно возросшее внимание Правительства Российской Федерации к проблеме ТБО. С 2017 г. в субъектах Российской Федерации взяло начало внедрение новой системы обращения с отходами. Преобразования будут осуществляться согласно этапам, зафиксированным в ФЗ № 89 "Об отходах производства и потребления". Свалки являются серьезным источником загрязнения почвы, грунтовых вод и атмосферы токсичными химикатами, свалочными газами, а при возгорании мусора – диоксинами, фуранами и дифенилами. При этом предельно допустимые концентрации опасных веществ могут превышаться в 1000 и более раз. Однако под них ежегодно выделяется 7-10 тыс. га земель.

Учитывая современный уровень технологии обращения ТБО в рамках диссертационной работы Зенькова Е.В. показала принципиальную возможность выделения из общей массы ТБО фрагментов деревянной мебели в виде разноразмерных кусков ДСП (древесно-стружечных плит) и ППУ (пенополиуретана), как и раздельного сбора ее отдельных крупногабаритных предметов (шкафов, кроватей, диванов, кресел и т.п.), выведенных из эксплуатации, с целью обеспечения при необходимости надежной сырьевой базы для возможной трансформации, в частности, в такую дорогостоящую продукцию, как активные угли, обладающие хорошо развитой пористой структурой. Таким образом, можно заключить, что актуальность и перспективность диссертационной работы очевидны и не вызывают сомнений.

Цель диссертационной работы.

Цель исследования заключается в научном обосновании и разработке технологии активных углей на базе фрагментов утильной мебели в виде ДСП и ППУ с использованием серной кислоты, пиролиза и активации его науглероженного продукта водяным паром.

Научная новизна исследования и полученных результатов.

В работе впервые:

- предложены обоснованные закономерности и условия приготовления щелока на базе ППУ и серной кислоты;

- изучены реологические свойства сырьевой композиции на базе муки ДСП и щелока, позволившие установить ее принадлежность ко 2 структурному типу пасты;
- выявлены закономерности влияния факторов приготовления сырьевой композиции на выход, технические характеристики и поглотительные свойства целевых продуктов термических переделов и управления этими процессами;
- установлен характер трансформации пористой структуры угля ДПУ в зависимости от величины обгара при активации;
- определены кинетические закономерности процессов рекуперации паров летучих растворителей и извлечения органических примесей из сточных вод АО «Москокс» и ООО «ПК Киндекор» полученным активным углем.

Практическая значимость работы заключается в том, что впервые:

- показана принципиальная возможность использования компонентов ТКО/ТБО в виде утильной деревянной мягкой мебели и ее фрагментов в качестве сырья для получения конкурентоспособных активных углей;
- разработаны основы технологии получения активных углей на базе названных отходов;
- выявлены оптимальные условия получения полиуретан-сернокислотного щелока, подготовки сырьевой композиции к формированию, пиролиза сырцовых гранул и активации его карбонизатов водяным паром;
- определены значения выхода, свойства и технических показателей побочных продуктов термических стадий предложенной технологии, обсуждены возможные направления их использования;
- сопоставительными исследованиями установлена конкурентоспособность полученного угля ДПУ в решении задач очистки от органических примесей сбросов и выбросов ряда производств;
- обоснована возможность цикличной эксплуатации углей ДПУ в рекуперационных установках с термической регенерацией;
- констатирована возможность глубокого извлечения из воды активным углем ДПУ симазина;
- выполнено ориентировочное технико-экономическое обоснование, свидетельствующее о целесообразности организации производства 500 т в год углей ДПУ.

Содержание диссертационной работы и ее завершенность.

Во введении (с. 5 - 8) приведены актуальность предмета исследования, состояние его освоенности, цель и задачи, научная новизна, концепция, положения, выносимые на защиту и характер достоверности результатов.

В первой главе (с. 9 - 44), представляющей обзор литературы, освещено современное состояние утилизации деревянной бытовой и офисной мебели, ее основные составляющие, объемы производства и сроки эксплуатации деревянной мебели, масштабы образования ее отходов. Рассмотрены приемы обращения с изношенной деревянной бытовой и офисной мебелью и ее фрагментами. Достаточно подробно рассмотрены промышленные технологии активных углей на древесной основе, приведены области их применения и технические характеристики, охарактеризованы побочные продукты основных стадий. Приведены общие сведения о ППУ, сырье, используемом в рассматриваемой технологии, состояние и возможные направления использования отходных ППУ, основные закономерности их термической деструкции. Охарактеризованы возможные направления использования отходных ППУ и свидетельства результативности вовлечения синтетических полимеров в производство активных углей, а также предпосылки использования ППУ для получения активных углей. По итогам главы сформулированы задачи исследования.

Во второй главе (с. 45 – 62) описаны экспериментальные исследования по получению и характеристике активного угля ДПУ (Древесно – Поли Уретановый уголь). Приведены основные характеристики объектов исследования, сырьевых материалов, экспериментальные установки и аналитические средства, и методики, применяющиеся в работе. Подробно описан процесс приготовления сернокислотного раствора (щёлока) и формования гранул. Указаны условия и методики определения объёмов сорбирующих пор адсорбентов, адсорбционной активности целевых продуктов по метиленовому голубому и по йоду, ионообменной ёмкости активного угля и кислородсодержащих функциональных групп методом Боема, массовой доли золы и элементного анализа. Описаны приемы оценки сопоставительной эффективности очистки активным углем ДПУ сточных вод с территорий коксохимического производства АО «МОСКОКС» и полимерного производства ООО ПК «Киндекор», а также очистки воздуха от паров летучих органических растворителей, на примере н-бутанола.

В третьей главе (с. 63 – 149) диссертационной работы подробно освещены основные экспериментальные результаты. Автором использован значительный арсенал современных экспериментальных методов исследования, включающий термографические, газохроматографические, аналитические, кинетические, адсорбционные и др.

Приготовление и формование сырьевой композиции (пасты) – важный этап в рассматриваемой технологии активных углей, лимитирующий требования к составу

и кондициям сырья: массовому отношению компонентов (серной кислоты, ДСП и ППУ), размеру фракции ДСП, а также способности их смеси к формированию. Исходя из задачи получения щелока оптимальной консистенции, снижения содержания серной кислоты в композиции, возможности формования, а также сокращения времени процесса, выбрано массовое соотношение ($m_{\text{ППУ}} : m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$) $m_{\text{ДСП}} = (1:1,6):0,7$, при температуре процесса 100°C .

Особенности изменения массы и теплового поведения образцов сырья и полученных на его основе композиций при их равномерном нагревании охарактеризованы с помощью термографических исследований, выполненных с использованием дериватографа венгерского производства (фирмы МОМ, системы «Паулик-Паулик-Эрдеи») в атмосфере баллонного азота при равномерном нагревании образцов со скоростью $\sim 9^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 900°C . Следует отметить, что данный прием дает возможность, не прибегая к масштабным исследованиям, определиться с основными особенностями реализации всего технологического цикла.

С помощью электронной микроскопии проиллюстрированы морфология поверхности получаемого углеродного материала и его состав.

Способность полученной пасты к формированию в экструдере оценена с помощью модели Максвелла-Кельвина-Шведова.

При оценке влияния фракции ДСП на выход продуктов пиролиза автором использован метод планирования эксперимента.

Показано, что на этапе активации карбонизата водяным паром, значительно улучшается качество конечного продукта, обладающего смешенной пористой структурой, сопряженной с развитием микро- и мезопористости с увеличением обгара.

Практически ценным является изучение эксплуатационных свойств активного угля ДПУ в решении прикладных задач применительно, в частности, к очистке воздуха от паров летучих органических растворителей (ЛОР) и к очистке сточных вод. Эффективность использования в этих целях активного угля ДПУ в работе сопоставлена с таковой активных углей отечественного производства (БАУ-А, АР-В, АГ-3) на примерах извлечения н-бутанола из его паровоздушных смесей и очистки сточных вод коксохимического производства АО «Москокс» и полимерного производства ООО «ПК Киндеркор».

Результаты моделирования процесса циклического использования угля ДПУ при извлечении ЛОР свидетельствуют, что его поглотительная способность по бутанолу стабильна в 10-ти циклах и составляет $0,23 - 0,24 \text{ г/г}$.

Проведена оценка сравнительной эффективности очистки сточной воды полимерного производства ООО ПК Киндеркор углем ДПУ в сравнении с углем

БАУ-А, где показана его конкурентоспособность и эффективность в решении данной задачи.

При изучении динамики очистки стока АО «Москокс», что в идентичных условиях защитная мощность слоя зерен угля ДПУ практически в 1,5 раза превышает таковую зерен угля БАУ, свидетельствуя о высокой конкурентоспособности активного угля ДПУ в решении задач санитарной очистки охарактеризованных стоков.

В четвертой главе (с. 150 - 159) представлена предполагаемая аппаратурно-технологическая схема производства гранулированного активного угля ДПУ. Описано существование предлагаемой технологии, при создании которой заложены принципы ресурсосбережения с минимальным потреблением энергоносителей. Схема предусматривает рекуперацию тепла сгорания пиролизных газов и содержащихся в них соединений серы в виде технических сероуглерода и концентрированной серной кислоты.

Приведена калькуляция себестоимости активного угля ДПУ для условий его производства массой 500 т/год.

Выводы (с. 160 - 161), состоящие из 9 позиций, достаточно полно отражают существование диссертационной работы.

Список литературы (с. 162 - 168) работы представлен 187 источниками литературы со ссылками на иностранные публикации и электронные ресурсы, отражающими мировой опыт в области исследования.

В приложении 1 (с.179 - 184) представлено изучение вопросов планирования и статистическая обработка эксперимента по определению выходов продуктов пиролиза.

В приложении 2 (с. 185-186) достаточно подробно охарактеризованы материалы технико-экономического обоснования к реализации процесса производства 500 т/год активного угля ДПУ.

В приложении 3 (с. 187-197) размещены изотермы адсорбции на карбонизате и на активном угле ДПУ с различными степенями обгара.

Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций.

Достоверность результатов и выводов, сделанных на их основе, сомнений не вызывает, так как экспериментально подтверждена сходимостью данных, полученных в экспериментальных условиях, обоснована согласованностью данных, полученных комплексом различных методов исследования показателей качества углей. Основные результаты апробированы на российских и международных конференциях, опубликованы в рецензируемых журналах. Отмечены расхождения

(в пределах 8 %) в ряде определений массового выхода целевых продуктов стадий пиролиза и активации водяным паром.

По теме диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе 2 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК, 8 докладов на конференциях различного уровня. Получен патент РФ на изобретение.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

- Результаты и выводы диссертации могут быть использованы при разработке процессов рекуперации паров летучих растворителей и извлечения органических примесей из сточных вод АО «Москокс» и ООО «ПК Киндекор» с использованием полученного активного угля.

Замечания и рекомендации по работе:

1. Недостаточно подробно изучены составы побочных продуктов стадии пиролиза. Возможно, стоило предложить больше вариантов использования побочных продуктов.
2. Расход пара представлен только в так называемых «рациональных условиях».
3. Способы регенерации активного угля ДПУ изучены только со стороны термической регенерации. Не рассмотрены альтернативные методы регенерации, к примеру, обработка загрязненных активных углей озоном в водной среде при комнатной температуре.
4. Рисунок 2 на стр. 19 не сопровожден описанием принципа функционирования представленной аппаратурно-технологической схемы, что осложняет ее восприятие.
5. На страницах диссертации стр. 63 (рис. 9), стр. 70 (рис. 12), стр.76 (рис. 14) на рисунках термограмм в атмосфере азота отсутствуют подписи к осям абсцисс и ординат, что несколько затрудняет их понимание.
6. Слишком объемный список литературы, некоторые пункты из которого морально устарели.

Сделанные замечания носят рекомендательный характер и не умаляют впечатления от рассматриваемой диссертации, как о законченной работе, выполненной на современном научно-техническом уровне.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям.

Основные положения диссертации отражены в опубликованных работах. Непосредственно по теме диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 10 статей в журналах и сборниках научных трудов, индексируемых в РИНЦ, из которых 2

работы опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ и Патент РФ № 2602264, 10.11.2016, Бюл. № 31.

Автореферат диссертации достаточно полно отражает основное содержание диссертации и достигнутые результаты.

По тематике исследования, методам, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.07 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ в пунктах:

- по п.9. Научные основы промышленного процесса коксования углей. Теория формирования кускового кокса, пластического состояния, спекание углей и угольных шихт. Новые способы подготовки углей к производству кокса и химических продуктов коксования. Производство углеродистых восстановителей и сорбентов. Непрерывные способы коксования. Разработка путей и способов сохранности оgneупорной кладки коксовых печей.
- по п.10. Электродные технологии и технологии производства углеродных материалов различного назначения, технический углерод. Новые виды сырьевых углеродистых материалов.
- по п.11. Научные основы и закономерности физико-химической технологии и синтеза специальных продуктов. Новые технологии производства специальных продуктов.
- по п.12. Экологические аспекты переработки топлив. Разработка технических и технологических средств и способов защиты окружающей среды от вредных выбросов производств по переработке топлив.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация Зеньковой Елены Васильевны на тему «Технологические основы рециклинга отходов мебели в активные угли», представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу, выполненную самостоятельно на высоком научно уровне, на актуальную тему, в которой получены новые и важные сведения об активированных углях.

Соискатель продемонстрировал умение проводить качественное исследование углей, а также знание и умение использовать расчетные методы.

Научные положения и выводы, сформулированные автором, не вызывают сомнений. Результаты диссертационной работы оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью. Большая часть результатов отражена в публикациях и апробирована на профильных конференциях.

Диссертация Зеньковой Елены Васильевны соответствует критериям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением

Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (в последней редакции 2016 года), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Зенькова Елена Васильевна **заслуживает** присуждения степени кандидата технических наук по специальности 05.17.07 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Отзыв заслушан и одобрен на заседании кафедры Химии и технологии материалов и изделий сорбционной техники Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), протокол № 12 от «4» апреля 2019 г.

Председатель

Заведующий кафедрой

Химической технологии материалов

и изделий сорбционной техники СПбГТИ(ТУ),

д.т.н., профессор

В.В. Самонин

Ученый секретарь, к.т.н., доцент

Л.В.Григорьева

Контактные данные:

190013, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, 26,

Санкт-Петербургский государственный технологический институт,

Тел.: (812) 494-93-95

e-mail: samonin@lti-gti.ru