

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

С ростом населения земного шара повышается потребление различных материалов, а значит, пропорционально увеличивается и количество отходов. Популярные способы ликвидации твердых коммунальных отходов/твердых бытовых отходов ТКО/ТБО, в том числе уничтожение и захоронение, перестают быть эффективными. Значительную часть отходов представляет вышедшая из эксплуатации бытовая и офисная мебель на древесной основе, а так же ее фрагменты из древесно-стружечных плит (ДСП) и пенополиуретана (ППУ). Обзор научно-технической литературы показал возможность переработки данных отходов в ценные продукты, например в адсорбенты технического назначения (активные угли). Таким образом, исследования, направленные на утилизацию названных компонентов ТКО/ТБО, на расширение номенклатуры адсорбентов отечественного производства и эффективное решение задач обезвреживания производственных сбросов и выбросов с их использованием, являются актуальными и практически значимыми.

### 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:

- определены закономерности и условия приготовления щелока на базе ППУ и серной кислоты;
- изучены реологические свойства сырьевой композиции на базе муки ДСП и щелока;
- выявлены закономерности влияния факторов приготовления сырьевой композиции на выход, технические характеристики и поглотительные свойства целевых продуктов термических переделов и управления этими процессами;
- установлен характер изменения пористой структуры угля ДПУ (Древесина-ПолиУретан), 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 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

Диссертационная работа Зеньковой Елены Васильевны является завершенным экспериментальным исследованием. Результаты изложены на 197 страницах, из которых 19 страниц занимают приложения. Работа состоит из введения, 4 глав, выводов и списка литературы из 187 наименований. Иллюстративный материал диссертации представлен в виде 49 таблиц и 47 рисунков.

Во введении дана краткая характеристика диссертационной работы. Диссертант обосновывает актуальность, научную новизну, практическую значимость своей работы, формулирует цели и задачи исследования.

В первой главе автор приводит обзор научно-технической литературы, посвященный современному состоянию утилизации деревянной бытовой и офисной мебели, вышедшей из употребления. Показана специфика производства активных углей на древесной основе.

Рассмотрено состояние и возможные направления использования отходных пенополиуретанов, а так же основные закономерности их термической деструкции. Указана роль синтетических полимеров как сырья для производства активных углей. Литературный обзор завершен выводами и задачами настоящего исследования.

Во второй главе автор подробно описал физико-химические методы исследования: термографические, сорбционные (определение объема пор адсорбентов, адсорбционная активность карбонизатов и активных углей по метиленовому голубому и по йоду), титриметрические (определение кислородсодержащих функциональных групп, определение ионообменной емкости сорбента), гравиметрические (массовая доля золы), хроматографические, pH водной вытяжки и точки нулевого заряда, элементный анализ. Представлены экспериментальные установки приема и эксплуатации. Даны характеристика объектов исследования, включая усредненный элементный состав по данным анализа 10 образцов.

В третьей главе автором подробно описаны экспериментальные результаты и их обсуждение. Исследованы и проанализированы условия влияния на процесс изготовления гранулированных активных углей ДПУ получаемых из муки отходных ДСП и щелока, который приготовлен путем растворения в серной кислоте пенополиуретанов. Автором представлены результаты термографических исследований сырьевых материалов и продуктов их первичной переработки. Определена область оптимальных температур пиролиза сырьевых композиций. Описаны условия приготовления щелока и сырьевых композиций, а так же указаны условия экструзионного формования сырьевых композиций. Исследованы реологические свойства сырьевых композиций. Установлен оптимальный состав сырьевой композиции для экструзионного формования. Автором представлены результаты изучения процесса пиролиза формованной сырьевой пасты. Установлены рациональные условия пиролиза сырьевых композитов: фракционный состав муки ДСП, интенсивность нагрева, конечная температура процесса и время пиролиза для этой температуры. Определены технические характеристики карбонизата, полученного в рациональных условиях пиролиза сырьевой композиции: суммарный объем пор, объемы пор по воде, по хлористому водороду, по бензолу, адсорбционная активность по йоду, по метиленовому голубому, прочность при истирании, элементный состав. Положительной оценкой работы является исследование побочных продуктов пиролиза. Установлено, что побочные продукты пиролиза это неконденсированные газы (выход 30,6%). Определен их состав методом газовой хроматографии. Проведена идентификация компонентов конденсата пиролиза сырьевой композиции газохроматографическим методом анализа. Установлен его состав, включая в себя сложные органические соединения. Среди них: пиридин и

карболактам. Они представляют собой ценное и основное сырье в синтезе красителей, лекарственных средств и полиамида (нейлон, капрон).

Автором освещены результаты исследования процесса активации карбонизата водяным паром. На основании этих результатов обоснованы рациональные условия проведения этой операции: интенсивность нагрева, конечная температура процесса, время активации и удельный расход водяного пара. Представлены результаты изменения пористой структуры активного угля ДПУ с различной степенью обгара и карбонизата (без обработки водяным паром). Данные исследования указывают, что активация карбонизата влияет на его пористой структуры: происходит увеличение объема микро- и мезопор, сокращение объема макропор. Приведен материальный баланс процесс активации, включая в себя и побочные продукты (конденсат и не конденсирующие газы). Изучен состав газов активации (выход 26,3%). Автором сделан вывод, что их следует обезвреживать при избытке воздуха 5% до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а тепло образующихся дымовых газов использовать для получения водяного пар на нужды активации.

Особого внимания заслуживает решение прикладных задач диссертантом. Это характеристика эксплуатационных свойств активного угля ДПУ. Изучена эффективность использования угля ДПУ в сравнении с разработанными ранее активными углями БАУ-А и АР-Б для рекуперации летучих органических растворителей (н-бутанол) из их паровоздушных смесей. Показана рациональность и эффективность использования угля ДПУ в рекуперационных установках с термической регенерацией. Проведена оценка эффективности использования активного угля ДПУ для очистки сточных вод с территории коксохимического производства по сравнению с разработанными ранее активными углями БАУ-А и АР-Б. Приведены данные, свидетельствующие о существенно большей эффективности использования угля ДПУ (величина общего органического углерода) и ХПК.

Проведена оценка эффективности активного угля ДПУ при очистки сточной воды полимерного производства. Исследования проводили при очистке сточной воды содержащей значительное количество силиконового масла, образующегося при эксплуатации ванн охлаждения и финальном формировании продукции из вспененного полистирола. Уголь ДПУ с дозы 2 г/л обеспечивает очистку сточной воды на 98.6%, что позволяет ее сброс в канализацию. Уголь БАУ в той же дозе обеспечивает эффективность очистки 96,8%.

Таким образом, исследования показали высокую конкурентоспособность активного угля ДПУ в решении глубокой очистки приведенных выбросов и сбросов. Важность работы очевидна и обусловлена выраженным практическим применением нового материала в промышленности.

Автором в диссертации доказана высокая эффективность применения активного угля ДПУ для извлечения из водных растворов симазина (селективный гербицид). Он

используется в сельском хозяйстве в качестве средства подавления роста злаковых трав и широколиственных сорняков. Он способен накапливаться в почвах сельскохозяйственных угодий, с последующим его поступлением в сельскохозяйственную продукцию. Таким образом, актуальность обезвреживания сельскохозяйственных угодий от остаточного симазина и продуктов его разложения с применением активных углей представляют актуальную задачу.

В четвертой главе приведены технические аспекты технологии активных углей ДПУ и ее технико-экономическое обоснование, включающие в себя основы принципиальной аппаратурно-технологической схемы производства активных углей ДПУ и экономическое обоснование технологии производства активных углей ДПУ.

Работа снабжена тремя приложениями: планирование и обработка эксперимента по определению выходов продуктов пиролиза; материалы технико-экономического обоснования к реализации процесса производства активного угля; изотермы адсорбции.

#### Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций

Результаты исследования позволяют сделать вывод, что автор выполнил поставленную цель и задачи, изложенные в начале диссертационной работы. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, так как использован широкий набор современных физико-химических методов исследования: термографический (дифференциальный-термический), рентгенофлуоресцентный элементный анализ, метод низкотемпературной адсорбции азота, а также химические методы анализа с применением статистической обработки данных, проверкой их на воспроизводимость, отсутствием противоречий с известными данными по адсорбции на углях и соответствием полученных зависимостей фундаментальным законам адсорбции.

#### Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Разработана технология получения нового активного угля на основе муки отходных ДСП и щелока, который приготовлен путем растворения пенополиуретанов в серной кислоте с установлением оптимальных условий приготовления материала. Определены технические показатели сырья, целевых продуктов его пиролиза и парогазовой активации полученных карбонизатов. Исследованы возможности применения активного угля ДПУ для очистки сточных вод полимерного производства, а также очистки воздуха от паров летучих органических растворителей. Установлена высокая величина поглотительной способности активного угля при извлечении селективного гербицида симазина из его водных растворов. Таким образом, в работе освещена технология получения нового угля, оценены эксплуатационные свойства и доказана эффективность угля ДПУ для очистки от органических загрязняющих веществ из жидких и газовых сред. Прикладное направление

использование активного угля – высокая эффективность его применения для извлечения симазина из водных растворов. В связи с этим целесообразно установку по производству нового угля построить на территории РФ согласно экономическим и экологическим расчетам, приведенным в диссертации. Автор диссертации планирует разместить ее в промзоне «Руднево» Московской области на территории мусоросортировочной станции.

Вопросы:

1. Влияет ли использование серной кислоты в технологическом процессе на элементный состав и состав функциональных групп активного угля?
2. Чем обоснован выбор бутанола, как летучего органического растворителя в качестве модельного вещества?
3. Почему выбран гербицид симазин при изучении эффективности нового материала?
4. Что такое предельное адсорбционное пространство (стр. 22)?
5. Объясните, пожалуйста, почему активный уголь ДПУ – основной адсорбент (стр. 126)?

**Замечания и рекомендации по работе:**

1. Отсутствует перечень сокращений (ГОСТ Р 7.0.11-2011).
2. Целесообразно уменьшить количество положений выносимых на защиту, объединив 1 и 3, 4, 5 и 6, 7 и 8. Количество выводов соответственно так же уменьшится.
3. Целесообразно в аналитические средства и методики (п.2,3) добавить методы исследования и приборы, указанные в диссертации (определение прочности на истирание по МИС стр. 94; микроскопические исследования стр. 101; метод газовой хроматографии стр. 102; метод газовой хроматографии и масс-спектрометрии стр. 107; методика Мухина В.М. стр. 147).
4. Продублированы таблица 7 и графики 15-17, таблица 38 и рисунки 32-37.
5. Таблица 12 (стр. 89) относительную погрешность определения поместить ниже таблицы.
6. Некорректные названия таблиц 21, 26, 28, 33, 37,47.
7. В автореферате отсутствует раздел эффективности активного угля ДПУ для извлечения симазина из водного раствора.
8. В таблицах должны быть указаны полные названия показателей (таблицы 5,8,10,13,18,20,21,24,28,33,35,38,39,40,45).

Сделанные замечания носят рекомендательный характер и не влияют на положительную оценку 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. Полученные автором результаты обсуждены на 5 научных форумах, включая международные и российские конференции, что свидетельствует об их широкой апробации.

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 о технологии получения, технических свойствах нового активного угля и об эффективности ДПУ при извлечения симазина из водных растворов и очистки от органических загрязняющих веществ из жидких и газовых сред.

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 на тему «Технологические основы рециклинга отходов мебели в активные угли» соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Зенькова Елена Васильевна заслуживает присуждения степени кандидата технических наук по специальности 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Заведующий лабораторией синтеза  
функциональных углеродных материалов  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Институт проблем переработки  
углеводородов Сибирского отделения Российской  
академии наук (ИППУ СО РАН), доктор  
биологических наук, доцент

 Л.Г. Пьянова

«06» марта 2019 г.

Подпись Л.Г. Пьяновой удостоверяю  
Ученый секретарь ИППУ СО РАН, к.х.н.



 Н.Н. Леонтьева

644040, г. Омск, ул.Нефтезаводская, 54 Телефон: +7 (3812) 67-04-50 Факс: +7 (3812) 64-61-56  
E-mail: direct@ihcp.ru