

**ОТЗЫВ
ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
Глушанковой Ирины Самуиловны
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 высокозергетических веществ»**

Актуальность темы диссертации

В настоящее время основным способом утилизации вышедшей из эксплуатации бытовой и офисной мебели остается складирование ее на полигонах твердых коммунальных отходов, что приводит к значительному увеличению площади захоронения. Содержащиеся в современной мебели полимерные материалы - пенополиуретан, фенолформальдегидные смолы и др., усложняет процессы химической и биохимической деструкции отходов, обусловливают значительные эмиссии загрязняющих веществ в объекты окружающей среды.

Решение проблемы рециклинга и утилизации мебели является актуальной технологической, экологической и социальной проблемой.

Известно, что полимерные отходы (текстолит, поликарбонат, шинная резина др.) являются сырьем для получения пористых углеродных сорбционных материалов, которые используются для глубокой очистки сточных вод и газовых выбросов.

Высокое содержание в утильной мебели наряду с древесными отходами полимерных компонентов позволяет полагать о возможности их переработки с получением дешевых и эффективных углеродных сорбционных материалов – активных углей. Решение этой задачи позволит не только утилизировать крупногабаритные отходы, но и создать сорбенты экологического назначения

Цель диссертационной работы - научное обоснование и разработка технологии получения активных углей на базе фрагментов утильной мебели (ДСП и ППУ) с использованием серной кислоты, пиролиза и активации его науглероженного продукта водяным паром.

В диссертационной работе

- представлены результаты исследования процессов получения активных углей из сырьевой смеси, содержащей щелок, образующийся при взаимодействии пенополиуретана ППУ с серной кислотой, и ДСП пиролизом и последующей активацией карбонизатов водяным паром и установлены основные параметры проведения процесса, обеспечивающие получение высококачественных микропористых АУ;
- определены физико-химические и сорбционные свойства полученных образцов АУ;

- обоснована эффективность их применения для рекуперации летучих органических растворителей из их паровоздушных смесей (ПВС) на примере рекуперации паров бутанола;
- обоснована возможность применения полученных образцов АУ для очистки сточных вод коксохимического предприятия, а также для извлечения из сточных вод силиконового масла;
- представлена принципиальная аппаратурно-технологическая схема производства активных углей ДПУ.

Научная новизна исследований и полученных результатов

Соискателем впервые получены следующие результаты

- установлены закономерности и условия приготовления щелока на основе пенополиуретана ППУ и серной кислоты;
- изучены реологические свойства сырьевой композиции на базе измельченных 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 в зависимости от величины обгара при активации;
- определены кинетические закономерности процессов рекуперации паров летучих растворителей на примере н-бутанола и извлечения органических примесей из сточных вод коксохимических предприятий и полимерного производства полученным активным углем.

Практическая значимость исследования заключается в том, что впервые:

- разработаны основы технологии получения активных углей на базе утильной деревянной мягкой мебели и ее фрагментов;
- установлены технологические параметры проведения процессов переработки исследуемых отходов: оптимальные условия получения полиуретан-сернокислотного щелока, подготовки сырьевой композиции к формированию, пиролиза сырцовых гранул и активации его карбонизатов водяным паром.
- сопоставительными исследованиями установлена конкурентоспособность полученного угля ДПУ в решении задач очистки сточных вод от органических примесей и газовых выбросов ряда производств;
- обоснована возможность применения АУ 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

Рецензируемая диссертационная работа, изложенная на 197 страницах машинописного текста, состоит из введения, четырех глав, заключения и содержит 47 рисунков, 49 таблиц, 3 приложений, библиографический список из 187 наименований.

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

В первой главе представлен обзор научно-технической информации о современном состоянии проблемы утилизации деревянной бытовой и офисной мебели, ее основных составляющих, объемах образования крупногабаритных отходов, существующих технологиях получения АУ.

Достаточно подробно рассмотрены теоретические основы производства АУ методами парогазовой и химической активации, факторы, влияющие на сорбционные и технические показатели сорбентов, аппаратурное оформление процессов. Обобщен имеющийся опыт по переработке полимерных и композиционных отходов с получением АУ. Рассмотрены основные области применения АУ.

На основе проведенного анализа научно-технической информации определены цель и задачи исследования.

Во второй главе охарактеризованы объекты исследования, описаны методы и методики проведения исследований по получению АУ и их применению для очистки газовых выбросов и сточных вод. Описаны экспериментальные установки, способы их эксплуатации и аналитические методики.

При проведении исследований применялся комплекс физико-химических и химических методов анализа: термогравиметрический, высокотемпературный элементный CHNS анализ на приборе Flash 2000 («Thermo Scientific», Венгрия), гравиметрический, титrimетрический, а также методы газовой хроматографии, ИК-спектроскопии, порометрии.

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

В третьей главе диссертации представлены результаты экспериментальных исследований по переработке ППУ и ДСП с получением АУ и их обсуждение. Глава содержит 5 разделов.

Процесс получения АУ из исследуемого сырья состоит из ряда стадий:

1. получение щелока взаимодействием ППУ с серной кислотой;
2. приготовление сырьевой композиции на основе щелока и измельченной фракции ДСП и ее формование;
3. пиролиз сырьевых композиций;
4. активация полученных карбонизатов водяным паром.

На основании экспериментальных исследований автором установлены закономерности процессов, протекающих на каждой стадии переработки сырья, обоснованы условия их проведения.

Показано, что эффективность растворения и деструкции пенополиуретана в серной кислоте зависит от соотношения ППУ и конц.

H_2SO_4 , температуры обработки, времени контакта фаз. Автором установлены оптимальные параметры проведения процесса с высоким выходом углеродистого остатка.

На основании результатов исследования реологических свойств сырьевых композиций щелок : ДСП и их экструзионного формования определен состав композиции ($m_{\text{ППУ}}:m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$): $m_{\text{ДСП}} = [1:(1,2-1,8)]:(0,6-0,7)$.

В главе представлены и обсуждены результаты термографических исследований сырья, сырьевых композиций, полученных образцов карбонизата и активного угля ДПУ. На основании полученных данных обоснованы условия проведения пиролиза и активации сырьевых композиций. Выявлено влияние условий пиролиза сырьевой композиции на характеристики угля-сырца.

Оптимальный (базовый) состав сырьевой пасты выбран автором по сочетанию критериев лучшей формуемости, максимального выхода карбонизата, а также характеристик пористости основного продукта. Для определения оптимального состава сырьевой композиции исследовано влияние времени и температуры предварительной термообработки щелока, фракции ДСП, условий пиролиза (скорость нагрева, конечная температура термообработки и выдержка). Полученные зависимости важнейших показателей качества карбонизатов – объемов различных пор и прочности при истирании – от перечисленных факторов позволили осуществить последовательную оптимизацию технологического режима. На основании сопоставления показателей качества и выхода карбонизатов сформулированы рациональные условия реализации этого процесса: фракция муки ДСП ≤ 500 мкм, интенсивность нагрева 10 $^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$, конечная температура 700 $^{\circ}\text{C}$ и длительность обработки при этой температуре 30 мин. Для образца, полученного в оптимальных условиях, представлен материальный баланс процесса карбонизации.

Определены основные закономерности процесса активации полученного пиролизата водяным паром.

Автором показано, что этап активации водяным паром приводит к формированию микропористой структуры АУ. Изучена пористая структура целевых продуктов термической переработки сырьевой композиции: в приложении 3 представлены изотермы адсорбции - десорбции азота при 77 К. В зависимости от степени обогара формируются АУ с развитой микропористостью – $0,3-4$ $\text{см}^3/\text{г}$. Однако с увеличением степени обогара понижается механическая прочность АУ.

На основании анализа полученных результатов обоснованы «оптимальные» условия получения ДПУ с развитой пористой структурой и прочностью при истирании не менее 75 %.

Изучен состав карбонизата и активного угля ДПУ, проведено сравнение элементного состава активного угля на поверхности и в объеме. Исследованы побочные продукты стадий карбонизации и активации, а также пути их возможного использования. Значительное присутствие в пиролизных газах лёгких углеводородов предопределяет их использование в качестве топлива для обеспечения тепловой энергией

процесса карбонизации. Представлены предложения по решению проблемы обезвреживания и утилизации газов активации.

Особое внимание автором уделено определению практических направлений использования полученного по разработанной технологии углеродного адсорбента.

Сопоставительными исследованиями с активными углями БАУ-А и АГ-3 обоснована перспективность использования активного угля ДПУ для очистки сточных вод коксохимического производства АО «Москокс».

Исследования по очистке сточных вод в статических и динамических условиях показали преимущества АУ ДПУ в сравнении с АУ маркой БАУ. Время защитного действия слоя ДПУ в 1,2 - 1,5 раза превосходит таковую указанных промышленных углей.

Исследованы кинетика и равновесие адсорбции паров летучих органических растворителей из их смесей с воздухом на примере н-бутанола. Показаны перспективность и конкурентоспособность угля ДПУ в решении этих задач в сравнении с коммерческими углями БАУ-А и АР-В и возможность его эффективного циклического использования в условиях термической регенерации насыщенного поглотителя.

Таким образом, обоснована высокая эффективность и перспективность применения угля ДПУ для глубокого извлечения органических загрязнений из сточных вод, а также при рекуперации летучих растворителей.

В четвертой главе представлена принципиальная аппаратурно-технологическая схема производства активных углей ДПУ, ориентированное технико-экономическое обоснование технологии и эколого-экономическая оценка предложенных решений проблемы, свидетельствующие об эффективности.

Сформулированные Зеньковой Е.В. выводы из диссертационной работы достаточно полно отражают её главные результаты.

Библиографический список работы представлен 187 источниками, включающими иностранные публикации и электронные ресурсы, отражающими мировой опыт в области исследования.

В приложении к работе приводятся результаты статистической обработки экспериментальных данных по определению выходов продуктов пиролиза композиций, материалы технико-экономического обоснования к реализации процесса производства активного угля ДПУ, включающие обоснование режима работы цеха, расчёты основного и дополнительного технологического оборудования, капитальных затрат, численности и оплаты труда рабочих, себестоимости продукции, основные технико-экономические показатели производства и его эколого-экономические аспекты без утилизации отходов и с их утилизацией; изотермы низкотемпературной адсорбции – десорбции азота карбонизатом и активным углем ДПУ с различными степенями обгара.

Представленная работа представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу, направленную на решение проблемы утилизации вышедшей из эксплуатации мебели с получением товарного

продукта – активного угля, по физико-химическим и сорбционным характеристикам, не уступающим известным промышленным маркам АУ – БАУ, АР.

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.

При проведении исследований использованы современные средства аналитического контроля процесса и аналитическое оборудование, что обеспечивает получение достоверных результатов.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Соискателем разработаны основы технологии получения активных углей на базе утильной деревянной мягкой мебели и ее фрагментов.

Выявленные автором закономерности пиролиза и активации паром композиций, содержащих щелок, образующийся при обработке ППУ серной кислотой, и ДСП вносят вклад в развитие сорбционной техники и технологии и могут быть использованы при разработке технологий получения АУ из подобных отходов.

Оценка содержания диссертации

Диссертация написана грамотным литературным языком с использованием научных и инженерных терминов.

Результаты экспериментов и их обсуждения убедительны и согласуются с представленным графическим материалом. Материал изложен последовательно и логично.

Замечания и рекомендации по работе:

- 1) Основные результаты исследований по получению активного угля, а также его применению для рекуперации летучих растворителей и очистке сточных вод представлены в объемной третьей главе – 86 стр. Было бы целесообразным разделить главу на две и изложить представленный материал в виде: «Физико-химические основы получения активного угля ДПУ» и «Эксплуатационные свойства активного угля ДПУ»
- 2) В работе имеются опечатки. Некоторые таблицы размещены с разрывом, что неудобно для восприятия (таблица 38 на стр.128-129, таблица 48 на стр. 150-151, таблица 49 на стр. 157-158)
- 3) Растворение и деструкция ППУ в серной кислоте сопровождается выбросами диоксида серы. При разработке технологии получения АУ целесообразно было бы предусмотреть очистку газов от диоксида серы.
- 4) При пиролизе сырьевых композиций образуются пиролизные газы, часть которых способна конденсироваться с образованием жидкой фракции углеводородов. Автором изучен состав фракций пиролизного газа, но неделено достаточного внимания способам их утилизации, использованию энергетического потенциала пиролизного газа.
- 5) В работе рассмотрена активация полученных карбонизатов только водяным паром. При получении АУ из растительных и полимерных

материалов используются также методы химической активации, часто обеспечивающие получение высокопористых образцов АУ.

Сделанные замечания носят рекомендательный характер и не влияют на общую положительную оценку работы Е.В. Зеньковой, не снижают научную и практическую значимость исследования, выполненного на высоком научно-техническом уровне.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям

Основные положения диссертации отражены в опубликованных работах. 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, 1 патент РФ.

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 высоконергетических 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 огнеупорной 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.

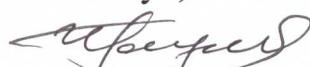
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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-техническом уровне, в которой представлены научно обоснованные комплексные технологические решения, направленные на создание технологии производства углеродных сорбентов экологического назначения из утильной мебели.

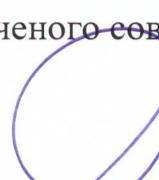
Научные положения и выводы, сформулированные автором, не вызывают сомнений. Результаты диссертационной работы оригинальны, обладают научной новизной и практической значимостью. Большая часть

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.

Официальный оппонент
профессор кафедры
охраны окружающей среды
ФГOU BO Пермского национального
исследовательского политехнического
университета (ПНИПУ),
доктор технических наук,
профессор  Ирина Самуиловна Глушанкова

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

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

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

