

## **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

**Глушанковой Ирины Самуиловны**

**на диссертационную работу Мин Тху на тему «Переработка на активные угли оболочек косточек сливы - отходов пищевых производств», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности**

**05.17.01 - Технология неорганических веществ**

### **Актуальность темы диссертации**

Республика Союз Мьянма является страной с преобладанием в экономике аграрного сектора. Ежегодно в стране перерабатывается более 20 тыс. т сливы. При консервировании, приготовлении разнообразных пищевых продуктов из плодов сливы образуются значительные объемы (более 5000 т/год) практически не утилизируемых отходов в виде косточек этих плодов.

Известны методы переработки отходов растительного сырья с получением высококачественных экологически чистых малозольных углеродных сорбентов – активных углей. Сорбционные свойства и пористая структура АУ зависит от свойств прекурсора и условий процессов карбонизации и активации сырья.

Разработка физико-химических основ технологических процессов переработки скорлупы косточек сливы с получением АУ позволит не только утилизировать отходы, но и использовать полученные сорбенты для решения экологических проблем республики – очистке сточных вод и газовых выбросов, что обуславливает актуальность проведенного исследования.

**Цель диссертационной работы** - научное обоснование и разработка физико-химических основ технологических процессов получения активных углей из скорлупы косточек сливы для решения задач очистки и обезвреживания производственных выбросов и сбросов национальных предприятий

В диссертационной работе

- представлены результаты исследования процессов получения активного угля из скорлупы косточек сливы, установленные закономерности карбонизации отходов и активации карбонизатов водяным паром;
- определено влияние условий пиролиза отходов и активации карбонизатов паром на формирование физико-химических и сорбционных свойств полученных образцов АУ, установлен состав и свойства побочных продуктов переработки и пути их вторичного использования;
- обоснованы и определены оптимальные условия переработки отходов с получением АУ с развитой пористой структурой,

- проведена экспериментальная оценка эффективности применения методов химической активации для получения АУ из скорлупы косточки сливы;
- установлена возможность использования полученных адсорбентов для рекуперации летучих растворителей из их паровоздушных смесей (ПВС) на примере извлечения паров бутанола и очистки сточных вод от органических примесей, ликвидации аварийных разливов нефтепродуктов на водную поверхность;
- разработаны технологические схемы производства АУ и рассчитаны основные технико-экономические показатели процесса переработки отходов.

### **Научная новизна исследований и полученных результатов**

В работе впервые применительно к отходам пищевых производств Мьянмы в виде скорлупы косточек сливы:

- путем термографического анализа сырья и полученного из него карбонизата обоснованы границы целесообразного температурного воздействия на эти материалы при пиролизе (500-700 °С) и активации водяным паром (750-900 °С);
- установлены, выраженные в виде математических зависимостей, закономерности влияния технологических параметров (интенсивности нагревания  $v$ , предельной температуры  $t$  и длительности изотермической выдержки  $\tau$  мин) стадий пиролиза сырья и активации карбонизата водяным паром на выход, пористую структуру и поглотительную способность целевых продуктов, анализом совокупности которых обоснованы рациональные условия реализации ключевых стадий разработанной технологии (числитель – пиролиз, знаменатель – активация): 15/15 °С/мин, 600/850 °С и 10/60 мин соответственно;
- определены кинетические закономерности процессов рекуперации паров летучих растворителей на примере н-бутанола и паров бензола и установлена возможность реализации цикличной технологии с практически одинаковым сокращением (~19 мг/г) емкости поглотителя от цикла к циклу;
- установлены закономерности извлечения фенола и органических примесей из сточных вод коксохимических предприятий полученными образцами активного угля в статическом режиме.

### **Практическая значимость**

В работе впервые для названных отходов национальных производств:

- разработаны физико-химические основы технологии получения активных углей из отходов косточек сливы путем пиролиза сырья и активации полученного карбонизата водяным паром;
- установлены технологические параметры проведения процессов переработки отходов, технические и сорбционные характеристики полученных продуктов;

- сопоставительными исследованиями установлена конкурентоспособность полученного АУ в решении задач очистки сточных вод от органических примесей и газовых выбросов ряда производств;
- обоснована возможность применения АУ в рекуперационных установках с термической регенерацией;
- выполнены расчеты ориентировочного технико-экономического обоснования разработанной технологии с получением в периодическом режиме функционирования 100 т/год активного угля, свидетельствующие о целесообразности её реализации в условиях Мьянмы, её техническая оригинальность подтверждена патентом РФ.

### **Содержание диссертационной работы и ее завершенность**

Рецензируемая диссертационная работа, изложенная на 138 страницах машинописного текста, состоит из введения, четырех глав, заключения и содержит 46 рисунков и 43 таблиц, библиографический список из 118 наименований.

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

**В первой главе** представлены общая характеристика активных углей (АУ), теоретические основы получения АУ методами парогазовой и химической активации, факторы, влияющие на сорбционные и технические показатели сорбентов, рассмотрено аппаратное оформление процессов.

В главе обобщен имеющийся опыт по получению и применению активных углей из отходов растительного сырья, а также проанализированы основные экологические и природоохранные проблемы республики Союз Мьянма, обуславливающие актуальность создания в Республике производства АУ, что позволит решить задачи утилизации отходов и ряд экологических проблем.

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

**Во второй главе** охарактеризованы объекты исследования: сырье - отходы в виде косточек сливы, объекты углесорбционной обработки – состав сточных вод, модельных растворов, модельных парогазовых смесей, а также представлены методы и методики проведения исследований по получению АУ и их применению для очистки газовых выбросов и сточных вод. В главе описаны экспериментальные установки, способы их эксплуатации и применяемые аналитические методики.

При проведении исследований использовался комплекс физико-химических и химических методов анализа: термогравиметрический, высокотемпературный элементный CHNS анализ на приборе Flash 2000 («Thermo Scientific», Венгрия),

гравиметрический, титриметрический, ИК-спектроскопии, порометрии, обеспечивающий достоверность полученных экспериментальных результатов.

Обработка экспериментальных данных проводилась с использованием программ Microsoft Office.

**В третьей главе** диссертации представлены результаты экспериментальных исследований по переработке отходов с получением АУ и применению полученных образцов для очистки газовых выбросов и сточных вод.

Глава содержит 7 разделов.

В разделах 3.1.-3.5 представлены и обсуждены результаты исследований процессов переработки отходов с получением активного угля и анализа их физико-химических, сорбционных свойств и пористой структуры. Процесс получения АУ из исследуемого сырья состоит из стадий пиролиза отходов и активации полученных карбонизатов водяным паром.

Выбор температурного режима процессов обработки скорлупы косточек сливы определялся методами термического анализа в инертной атмосфере и атмосфере стеснённого доступа воздуха. Установлено влияние скорости подъема температур на процессы деструкции отхода, полученных карбонизатов.

С учетом результатов термического анализа на лабораторной установке исследовалось влияние температуры процесса, интенсивности нагрева и продолжительности пиролиза на выход и свойства получаемого карбонизата по показателям – насыпная плотность, механическая прочность, сорбционная активность по метиленовому голубому и йоду. Объем пор и их разновидностей определялся также по влагоемкости образцов, поглотительной способности по бензолу и четыреххлористому углероду.

В работе представлены регрессионные уравнения зависимостей свойств полученных карбонизатов от температуры, длительности обработки и интенсивности нагрева. Установлены условия проведения пиролиза: интенсивность нагревания воздушно-сухого сырья 15°С/мин, конечная температура 600°С и длительность изотермической выдержки при этой температуре 10 мин.

Автором при выбранных условиях определен материальный баланс процесса пиролиза отходов. При проведении пиролиза отходов в оптимальном режиме выход карбонизата составляет 37,17%, некондесируемых пиролизных газов – 17,5, конденсата - 45,33%.

На модельной установке автором исследованы основные закономерности процесса активации полученного пиролизата водяным паром. Исследовалось влияние температуры, удельного расхода водяного пара, времени обработки на формирование

пористой структуры активного угля. Контролировали процесс активации по техническим характеристикам полученных образцов АУ. На основании полученных результатов, анализа регрессионных кривых зависимостей свойств АУ от условий активации установлены технологические параметры процесса, при выбранных оптимальных условиях определен материальный баланс активации.

Автором подробно исследовалась пористая структура полученных образцов по изотермам адсорбции - десорбции азота при 77 К. Установлено, что при выбранных условиях пиролиза отхода и активации карбонизата паром формируется мезопористые АУ (объем мезопор 0,37 см<sup>3</sup>/г). Проведен сравнительный анализ свойств полученных образцов с промышленными АУ из растительного сырья (БАУ, КАУ), который показал, что полученные образцы сопоставимы с аналогами, и по некоторым показателям даже превышают их.

В разделе 3.5 представлены результаты исследования побочных продуктов стадий пиролиза сырья и активации карбонизатов. Значительное присутствие в пиролизных газах лёгких углеводородов предопределяет их использование в качестве топлива для обеспечения тепловой энергией процесса карбонизации.

В разделе 3.6 представлены результаты исследований по применению полученных АУ для очистки газовых выбросов и сточных вод.

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

Исследованы кинетика и равновесие адсорбции паров летучих органических растворителей из их смесей с воздухом на примере н-бутанола и бензола и показаны перспективность и конкурентоспособность угля СКС в решении этих задач.

Образцы АУ были испытаны в многоцикловом режиме процесса рекуперации летучих растворителей на примере улавливания ими паров бензола. Установлено, что при работе в циклах (7 циклов) сорбционная емкость снижается менее, чем на 8%.

Исследования по очистке сточных вод от фенола, производственных сточных вод коксохимического предприятия показали перспективность применения полученного сорбента в практике очистки стоков.

В работе также показана возможность применения карбонизатов и активированных образцов для ликвидации разливов нефтепродуктов на водную поверхность, определены необходимые дозы исследуемых образцов на примере извлечения дизельного топлива с водной поверхности.

Автором исследована возможность применения метода химической активации карбонизатов реагентами, традиционно используемыми для этих целей (фосфорная кислота, гидроксид и карбонат натрия и др.). Полученные результаты

свидетельствуют о низкой эффективности процесса, проведенного в исследованном автором режиме:  $T - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , время обработки при конечной температуре - 1 час, массовое соотношение карбонизат: реагент = 1:1.

Таким образом, автором проведены комплексные исследования по термической переработке отходов - скорлупы косточек сливы с получением АУ и применению полученных сорбентов в практике очистки сточных вод и газовых выбросов.

**В четвертой главе** представлена принципиальная аппаратурно-технологическая схема производства активных углей и ориентировочное технико-экономическое обоснование технологии.

Сформулированные автором выводы по работе достаточно полно отражают её главные результаты. Библиографический список работы представлен 118 источниками, включающими иностранные публикации и электронные ресурсы, отражающие мировой опыт в области исследования.

#### **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 физико-химические основы технологии получения активных углей из скорлупы косточек сливы Республики Союз Мьянма.

Выявленные автором закономерности пиролиза отходов и активации карбонизатов 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 – 52 стр. Было бы целесообразным разделить представленный материал на две главы, в одной из которых представить результаты исследований по получению активного угля, а в другой - по применению образцов полученных сорбентов для очистки газовых выбросов и сточных вод.

2) При пиролизе отходов в виде скорлупы косточек сливы образуются пиролизные газы, часть которых способна конденсироваться с образованием жидкой фракции углеводородов. Автором изучен состав фракций пиролизного газа, но не уделено достаточного внимания способам их утилизации, использованию энергетического и ресурсного потенциала конденсата.

3) В работе представлены результаты исследований по переработке отходов методом химической активации карбонизата рядом реагентов (фосфорная кислота, гидроксид натрия, карбонат натрия и др.). Недостаточно ясно, как проводился процесс переработки отходов методом химической активации, на основании каких данных выбраны условия проведения процесса: температура и массовое соотношение карбонизат : реагент.

4) Автором рассмотрены закономерности процесса очистки сточных вод коксохимического предприятия от органических примесей в статическом режиме (в реакторе с мешалкой). В промышленной практике адсорбционную очистку сточных вод осуществляют чаще всего в динамических условиях в фильтрах периодического действия. Целесообразно было бы определить основные динамические характеристики процесса очистки.

5) В работе имеются опечатки

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

#### **Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям**

Основные положения диссертации полностью отражены в 14 печатных работ, включая патент на изобретение, из них 4 статьи в рецензируемых изданиях, в том числе 1 статья в издании, индексируемом в международной базе данных Scopus.

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 05.17.01 - Технология неорганических веществ в пунктах в части позиций формулы специальности:

1. Производственные процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты.
2. Технологические процессы (химические, физические и механические) изменения состава, состояния, свойств, формы сырья, материала в производстве неорганических продуктов.

и пунктов области исследования:

1. Химические и физико-химические основы технологических процессов: химический состав и свойства веществ, термодинамика и кинетика химических и межфазных превращений.
2. Явления переноса тепла и вещества в связи с химическими превращениями в технологических процессах.
3. Механические процессы изменения состояния, свойств и формы сырья материалов и компонентов в неорганических технологических процессах.
4. Способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты.
5. Способы и последовательность технологических операций и процессов защиты окружающей среды от выбросов неорганических веществ.
6. Свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами.

*а также требованиям Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.*

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Диссертация Мин Тху на тему «Переработка на активные угли оболочек косточек сливы - отходов пищевых производств», представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу, выполненную самостоятельно на высоком научно-техническом уровне, в которой представлен научно обоснованный способ переработки скорлупы косточек сливы с получением активных углей экологического назначения.



Результаты диссертационной работы обладают научной новизной и практической значимостью. Большая часть результатов отражена в публикациях и апробирована на профильных конференциях.

Диссертация Мин Тху соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а также требованиям Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Её автор **заслуживает** присуждения степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 - Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент

профессор кафедры охраны окружающей среды  
ФГОУ ВО Пермского национального исследовательского  
политехнического университета (ПНИПУ),  
доктор технических наук, профессор

Ирина Самуиловна Глушанкова

*И.С. Глушанкова*  
2.03.2021

Подпись д.т.н. профессора

И. С. Глушанковой, заверяю

Ученый секретарь Ученого совета ПНИПУ,

к. ист. н. доцент

*В.И. Макаревич*  
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