

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу

НГУЕН ДЫК АНЬ на тему:

«РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВТОРИЧНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОРЫ И ЛИСТЬЕВ АКАЦИИ УШКОВИДНОЙ (*Acacia auriculiformis*) ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ»

на соискание учёной степени кандидата технических наук

по специальностям 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины и 1.5.15. Экология

Актуальность темы диссертации

В странах Азии, в частности во Вьетнаме, широко распространена акация ушковидная (*Acacia auriculiformis*), используемая в производстве целлюлозы и бумаги. В процессе переработки древесины образуются многотоннажные древесные отходы – кора и листья, которые складываются в короствалах и оказывают негативное воздействие на объекты окружающей среды.

В работе представлены результаты исследований по переработке коры и листьев акации ушковидной с получением сорбционных материалов для очистки сточных вод от ионов цинка и никеля.

Загрязнение водных объектов ионами тяжелых металлов (ИТМ) является одной из сложно решаемых экологических проблем. Обеспечение нормативных требований к качеству очистки воды от ИТМ невозможно без применения сорбционных и ионообменных 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.

Общая характеристика работы

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.

Цель работы – разработка способа получения модифицированных сорбционных материалов из древесных отходов переработки деревьев *Acacia auriculiformis* и их

применение для очистки сточных вод гальванических производств от ионов никеля и цинка.

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

- разработан способ химической модификации мало концентрированными растворами минеральных кислот коры и листьев *Acacia auriculiformis* с получением сорбционных материалов, обладающих адсорбционной активностью по отношению к ионам цинка и никеля;
- исследованы закономерности адсорбции ионов цинка и никеля полученными образцами сорбентов в статических условиях;
- определено влияние кислотной обработки на внутреннюю и поверхностную структуры коры и листьев акации ушковидной;
- проведены испытания модифицированных образцов коры *Acacia auriculiformis* для очистки сточных вод гальванического производства на заводе «Тхиен Ми» (г. Винь Фук, Социалистическая Республика Вьетнам) от ионов цинка и никеля и разработана технологическая схемы сорбционной очистки сточных вод.
- проведена комплексная оценка предотвращенного вреда для почвы и природного водоемисточника – реки Фан при очистке гальваносточков на заводе «Тхиен Ми» от ионов цинка и никеля разработанным сорбционным материалом – модифицированной корой *Acacia auriculiformis*.

Рецензируемая диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, библиографического списка использованной литературы, приложений. Работа изложена на 162 страницах машинописного текста, содержит 39 рисунков, 46 таблиц.

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

В первой главе (стр. 13-37) представлен обзор научно-технической информации по исследуемой проблеме, рассмотрены условия образования древесных отходов и основные способы их утилизации и переработки, проанализированы способы модификации и получения сорбционных материалов из коры и листьев древесины. Большое внимание уделено вопросам вторичного использования коры деревьев рода *Acacia* и возможности получения на их основе сорбентов для извлечения ИТМ.

Во второй главе (стр. 38-41) представлены объекты исследования, описаны методы и методики проведения экспериментов по получению сорбционных материалов на основе коры и листьев деревьев рода *Acacia*, исследований их сорбционных свойств и структуры,

применению полученных образцов для очистки сточных вод от ИТМ, описаны используемые лабораторные установки и аналитическое оборудование.

В исследовании широко использованы методы физико-химического анализа и современное аналитическое оборудование: элементный анализ, ИК-спектроскопия, рентгено-дифракционный анализ, микроскопия электронная, термогравиметрия и калориметрия, определение краевого угла смачивания, удельной поверхности образцов.

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

В третьей главе работы (стр. 42-74) представлены результаты исследования физико-химических и сорбционных свойств нативной коры акации ушковидной и модифицированной минеральными кислотами – серной, азотной и фосфорной.

Сорбционная способность образцов по отношению к ионам никеля и цинка изучалась в статических условиях. Соискателем исследовались термодинамические и кинетические закономерности адсорбции ионов тяжелых металлов на нативных и модифицированных образцах, были построены изотермы адсорбции ионов цинка и никеля в широком диапазоне равновесных концентраций, которые были интерпретированы с использованием известных теорий и уравнений адсорбции – Ленгмюра, Дубинина-Радушкевича, Фрейндлиха, Темкина.

Для определения основных термодинамических параметров процесса строились изотермы адсорбции при нескольких температурах 293, 298, 313 К и по уравнению изобары рассчитывались основные термодинамические параметры процесса: ΔH^0 и ΔS^0 .

По кинетическим кривым адсорбции ионов, построенным при разных температурах, определялось кинетическое уравнение, энергия активации процесса, а также с использованием известных кинетических моделей диффузии - тип диффузии (внутренняя, внешняя, смешанная) и коэффициенты диффузии.

Закономерности адсорбции ионов никеля и цинка на нативной коре.

Соискателем показано, что изотермы адсорбции ионов никеля и цинка на нативной коре могут быть аппроксимированы с высоким коэффициентом корреляции ($R^2 = 0,93$) уравнением Ленгмюра и уравнением Темкина ($R^2 = 0,97$), определены константа адсорбционного равновесия и максимальная величина адсорбции. Установлено, что максимальная емкость нативных образцов коры по отношению к ионам цинка и никеля составляет 6,87 мг/г и 7,0 мг/г соответственно, определены термодинамические характеристики процесса, на основании которых установлен механизм процесса адсорбции.

Показано, что полученные кинетические кривые с высоким коэффициентом корреляции могут быть описаны уравнением псевдо-второго порядка, установлено, что процесс протекает в смешанной диффузионной области.

Закономерности адсорбции ионов цинка и никеля на модифицированной коре.

Соискателем исследовалось влияние кислотной обработки коры на процессы извлечения модифицированными материалами исследуемых ионов. Для модифицирования и выбора оптимальных условий процесса проводилась обработка коры серной, азотной и фосфорной кислотами с концентрацией 1%, 2% и 3%. На полученных образцах исследовались термодинамические и кинетические закономерности процессов извлечения ионов цинка и никеля.

Проведенными исследованиями установлено, что наибольшей сорбционной активностью к ионам цинка и никеля обладают образцы акации ушковидной, модифицированные 3 %-ным раствором серной кислоты, изотермы адсорбции описываются уравнением Ленгмюра, максимальная емкость составляет 37,1 и 32,5 мг/г соответственно. Доказано, что кислотная обработка коры позволила увеличить ее сорбционную емкость по ИТМ в 4-5 раз и получить образцы по сорбционным характеристикам сравнимые с промышленными образцами сорбентов – активными углями, полученными из растительного сырья, сорбентами, полученными из коры и биомассы древесины.

Соискателем исследовано влияние кислотной обработки коры на формирование поверхностной структуры образцов. С использованием методов ИК-спектроскопии, рентгено-дифракционного анализа установлено, что обработка кислотой приводит к увеличению пористости материала в результате частичного гидролиза целлюлозы и лигнина, экстракции низкомолекулярных соединений (сахаров), повышению аморфности структуры, шероховатости поверхности, что сопровождается формированием активных сорбционных центров и, соответственно, увеличением сорбционной емкости материала.

В четвертой главе (стр. 75-94) представлены результаты исследования физико-химических и сорбционных свойств образцов нативных листьев акации ушковидной и модифицированных 3% серной кислотой.

Показано, что кислотная обработка приводит к значительному увеличению сорбционной емкости образцов по ионам ТМ (в 3 раза по ионам никеля и в 5 раз – по ионам цинка).

Исследования ИК-спектров, дифрактограмм и определение угла смачивания нативных и модифицированных образцов показало, что кислотная обработка листьев сопровождается повышением гидрофильности образцов и степени кристалличности.

Исследованы термодинамические и кинетические закономерности сорбции ионов цинка и никеля нативными и модифицированными образцами. Установлено, что изотерма адсорбции ионов цинка описывается моделью Ленгмюра, ионов никеля – моделью Фрейндлиха, определены термодинамические параметры процесса адсорбции: теплота адсорбции, изменение энтропии. На основании полученных данных установлен механизм адсорбции – физическая эндотермическая адсорбция.

Построение кинетических кривых адсорбции ионов цинка и никеля на модифицированных образцах позволило автору определить порядок реакции (псевдо-второй) и константу скорости процесса.

Пятая глава (стр. 94-111) посвящена вопросам применения полученных сорбентов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, разработке технических решений по их получению и применению.

В главе представлены результаты опытно-промышленных исследований очистки сточных вод гальванического производства на заводе «Тхиен Ми» с использованием образцов модифицированной коры акации.

На основании результатов проведенных испытаний доказана возможность применения полученных образцов сорбентов для очистки сточных вод и разработана технологическая схема процесса.

Соискателем предложен способ утилизации отработанного сорбционного материала – сушкой и сжиганием, определен класс опасности образующейся золы.

Проведена эколого-экономическая оценка разработанной усовершенствованной технологии очистки сточных вод гальванического производства.,

Заканчивается диссертационная работа выводами, списком литературных источников и приложениями.

Автореферат диссертации полностью отражает содержимое работы.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций

Обоснованность научных положений и выводов работы не вызывает 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 физико-химических и сорбционных свойств нативных и модифицированных образцов проводились по общепризнанным методикам,

контроль процессов очистки сточных вод от ИТМ осуществлялся по методикам, принятым в практике очистки сточных вод, и методам, применяемым при изучении адсорбции из растворов.

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

Соискателем впервые получены следующие результаты:

- установлено, что кислотная модификация коры и листьев акации ушковидной слабоконцентрированными растворами серной, азотной и фосфорной кислот приводит к изменению внутренней структуры биомассы, снижению кристалличности и увеличению площади поверхности обработанных материалов;
- теоретически обосновано и экспериментально доказано, что кислотная обработка коры и листьев акации ушковидной повышает сорбционные свойства полученных образцов характеристики. Показано, что модификация коры акации 3 %-ным раствором серной кислоты приводит к увеличению сорбционной емкости образцов по ионам никеля в 3,6 раза, по ионам цинка – в 4,6 раза.
- установлены термодинамические (убыль энергии Гиббса, константа адсорбционного равновесия, энтальпия процесса) и кинетические характеристики (энергия активации, коэффициент диффузии) адсорбции ионов никеля и цинка нативными и модифицированными образцами коры и листьев акации ушковидной и обосновано, что процесс извлечения ионов цинка и никеля протекает по механизму физической адсорбции.

Значимость результатов для науки и практики

Соискателем предложены эффективные способы снижения экологического воздействия на объекты окружающей среды в результате очистки сточных вод гальванических производств от ионов цинка и никеля модифицированными сорбентами, полученными в результате переработки древесных отходов акации ушковидной.

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

Полученные результаты имеют практическую значимость.

Соискателем разработан способ переработки коры и листьев акации ушковидной и технологическая схема очистки сточных вод от ионов цинка и никеля с использованием полученного сорбента. Технология апробирована на заводе «Тхиен Ми».

Замечания и предложения по диссертационной работе

1. Недостаточно обоснован выбор концентраций растворов кислот, используемых при модифицировании коры и листьев акации ушковидной.
2. Соискателем показано, что процесс извлечения ионов никеля и цинка на полученных образцах сорбентов протекает по механизму эндотермической физической адсорбции. При адсорбции увеличивается энтропия процесса. Какими явлениями и процессами это можно объяснить?
3. Способ получения модифицированного сорбента заключается в обработке измельченной коры или листьев акации ушковидной растворами кислот, при этом будут образовываться сточные воды, содержащие экстрагируемые из биополимеров органические вещества. В работе не достаточно внимание уделено вопросам утилизации или очистки образующихся стоков.
4. В работе и автореферате имеются неточности и опечатки.
5. Соискатель при аппроксимации полученных изотерм адсорбции ИТМ использует уравнение Дубинина – Радускевича. Известно, что это основное уравнение теории объемного заполнения микропор. При удельной поверхности модифицированных образцов 1-2 м²/г маловероятно формирование микропористой структуры материала.
6. Чем объясняется высокое содержание углерода в золе (до 60 %), образующейся при сжигании отработанных образцов сорбентов?

Отмеченные недостатки в целом не влияют на общую положительную оценку работы НГУЕН ДЫК АНЬ и не снижают высокую научную и практическую значимость проведенного исследования.

Публикации, отражающие основное содержание диссертации

Основное содержание работы изложено в 13 научных трудах, в том числе 3 статьи опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ, 3 статьи - в журналах, включенных в базу данных Web of Science /Scopus; 7 работ в материалах конференций различного уровня и в сборниках научных трудов.

Заключение

Диссертационная работа НГУЕН ДЫК АНЬ отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013г. № 842 (в текущей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, и представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой представлено научно обоснованное технологическое решение переработки древесных

отходов акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*) с получением сорбционных материалов для очистки сточных вод от ионов цинка и никеля.

Диссертационная работа НГУЕН ДЫК АНЬ отвечает требованиям паспорта специальности 1.5.15. Экология (пункт 5) и паспорта специальности 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины (пункт 4), а ее автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальностям 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины и 1.5.15. Экология.

Официальный оппонент:

профессор кафедры охраны окружающей среды
ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский
политехнический университет (ПНИПУ),
доктор технических наук (05.23.04 – Водоснабжение,
канализация, строительные системы охраны
водных ресурсов), профессор

Ирина Самуиловна Глушанкова

« 21 » 05 2024 г.

Подпись д.т.н., профессора

И. С. Глушанковой

ученый секретарь ПНИПУ

к. ист. н., доцент



Владимир Иванович Макаревич

Адрес: 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29, ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ).

Тел.: (342) 219-80-67, 212-39-27.

Факс: (342) 212-11-47.

E-mail: rector@pstu.ru

Вход. № 05-8033

« 28 » 05 2024 г.

подпись