

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Нгуен Дык Ань

«Разработка технологии вторичного использования коры и листьев акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*) для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальностям 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины и 1.5.15 Экология

В настоящее время отмечается формирование стремительными темпами актуального современного течения в сфере защиты окружающей среды – применение отходов индустриального и аграрного производства в качестве твердофазных реагентов для удаления загрязняющих веществ из сточных и природных вод. Особенно активно для процессов удаления из сточных вод ионов тяжелых металлов исследуются в качестве альтернативы синтетическим ионитам углеродные сорбенты на основе невостребованных отходов деревообработки и агропромышленного комплекса. Целлюлозосодержащие (древесные и недревесные) отходы обладают большим потенциалом для использования в качестве углеродных сорбентов благодаря капиллярнопористому строению, экологической чистоте, широкой сырьевой базе при сравнительно низкой стоимости. Использование древесных отходов в качестве адсорбентов не только обеспечивает сорбционное закрепление подвижных форм тяжелых металлов и снижает риск их поступления в биомассу многочисленных гидробионтов, но и решает проблему утилизации отходов деревообработки. Однако основными препятствиями в использовании подобных углеродных сорбентов зачастую являются их низкая селективность и сравнительно малая сорбционная емкость. В этой связи большой интерес для развития химии углеродных (или природных) адсорбентов представляет их структурная или химическая модификация для получения материалов с заранее заданными и/или прогнозируемыми свойствами. Так, методами химической модификации (а именно обработкой реагентами различной природы) воз-

можно добиться направленного изменения химического состава и строения практически всех основных компонентов древесных и растительных отходов (целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина) за счет протекания, например, окислительно-восстановительных реакций с участием селективных интермедиантов, образующихся при гидролитических превращениях компонентов древесины.

Результаты исследований, представленные в диссертации Нгуен Дык Ань, позволяют развить направление синтеза новых адсорбентов методом химической модификации компонентов биомассы акации ушковидной (кора и листья) слабоконцентрированными растворами серной, азотной и фосфорной кислот. Работа направлена на исследование физико-химических характеристик и сорбционных свойств углеродных сорбентов на основе модифицированных лигноцеллюлозосодержащих отходов для оценки возможности их технологического применения в процессах адсорбционной фильтрации вод. **Актуальность** исследования определяется необходимостью развития отходооперерабатывающих технологий в сфере лесного хозяйства и переработки древесины с получением промышленно значимых продуктов и изделий, в связи с чем создание сорбционных материалов из возобновляемого растительного сырья будет способствовать комплексности и эффективности его переработки не только за счет распространенности выращивания, дешевизны и значительных объемов производства, но и снижения капитальных и эксплуатационных расходов при промышленном применении подобных сорбентов. Кроме того, стоит отметить, что сочетание в недорогих, доступных углеродных сорбентах на основе лигноцеллюлозных отходов фильтрующих и сорбционных свойств позволит значительно повысить конкурентные преимущества метода адсорбции среди традиционных технологий для удаления из сточных вод ионов тяжелых металлов.

Диссертационная работа Нгуен Дык Ань имеет логичную внутреннюю структуру, включающую введение, пять глав, заключение, список литературы.

Введение построено в соответствии с общими требованиями и включает обоснование актуальности темы диссертации, степень разработанности темы исследования, цель и задачи работы, научную новизну, теоретическую и практическую значимость, методологию и методы исследования, основные положения, выносимые на защиту, соответствие паспорту научной специальности, реализацию результатов работы, степень достоверности и апробацию результатов, сведения о публикациях.

В первой главе (*Современное состояние вторичного использования отходов от переработки древесной биомассы*) автор систематизирует информацию о современных направлениях переработки и применения коры и листьев деревьев. Особое внимание уделено обсуждению примеров использования коры и листьев деревьев рода *Acacia* в качестве вторичного материального ресурса и сорбционного материала.

Во второй главе (*Приборы, объекты, материалы и методики проведения экспериментов*) приведены сведения об объектах и материалах исследования (а именно образцах компонентов биомассы акации ушковидной), методиках модификации и инструментальной базе, используемой для установления состава, структуры и физико-химических характеристик исследуемых сорбентов (анализатор Vario EL, ИК Фурье-спектрометр Avatar-360, дифрактометр Ultima IV RIGAKU, Sorbi-MS и др.). Представлены методики получения изотерм адсорбции и математической обработки результатов измерений. Все используемые соискателем экспериментальные методики соответствуют современному состоянию экспериментальных возможностей.

Третья глава (*Исследование адсорбции ионов тяжелых металлов нативной и модифицированной корой акации ушковидной (Acacia auriculiformis)*) диссертационной работы посвящена исследованию влияния условий химической модификации растворами минеральных кислот на сорбционные характеристики получаемых образцов модифицированной коры акации. Показано, что, в целом, кислотная обработка нативной коры акации ушковидной (НКА) повышает значение сорбционной емкости углеродных сорбентов по отношению к ионам Zn(II) и Ni(II) в 3-4 раза. Но считаю, что выбор автором модификации коры 3%-ным раствором серной кислоты дол-

жен быть обоснован автором не только сравнением сорбционной емкости всех изученных образцов. Тем более, что согласно данным табл. 3.22 (стр. 65) образцы, модифицированные 3%-ным раствором азотной кислоты, имеют сравнимые значения максимальной сорбционной емкости. В связи с таким выбором автора методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, рентгенодифракционного анализа и др. достоверно выявлено влияние обработки именно H_2SO_4 на состав и структуру образцов коры акации.

В то же время автором для всех модифицированных различными кислотами образцов коры выполнен весь комплекс исследований и расчетов процесса адсорбции ионов металлов, кинетики и термодинамики. Установлено, что изотермы адсорбции ионов $Zn(II)$ и $Ni(II)$ модифицированными образцами отходов описываются моделями Ленгмюра и Фрейндлиха, в отличие от нативной коры, механизм адсорбции на которой соответствует модели Темкина. Вычисленные термодинамические показатели (E_a , ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0) свидетельствуют о протекании во всех случаях спонтанной, самопроизвольной эндотермической физической адсорбции. Определено, что лимитирующей стадией процесса адсорбции ионов металлов является смешанная диффузия.

Однако хочу отметить, что, хотя в работе проведены исследования кинетики процесса адсорбции ионов $Zn(II)$ и $Ni(II)$ как нативной корой, так и модифицированными сорбентами на ее основе, кинетические параметры представлены только для НКА (табл. 3.8). В связи с чем, сложно оценить, изменились ли кинетические параметры уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядка процесса адсорбции для модифицированных сорбентов.

Четвертая глава (*Исследование адсорбции ионов тяжелых металлов нативными и модифицированными листьями акации ушковидной (Acacia auriculiformis)*) содержит достаточно обширный экспериментальный материал, который позволил автору выявить особенности сорбционного поведения образцов углеродных сорбентов, полученных на основе еще одного целлюлозо-

содержащего отхода – листьев акации ушковидной. Стоит отметить, что химическая обработка нативных листьев осуществлялась только 3%-ным раствором серной кислоты, выбранного автором как наиболее эффективный для модификации. И действительно, такие условия модификации способствовали увеличению сорбционной емкости сорбентов, полученных на основе листьев акации, по ионам цинка с 9,5 до 32,5 мг/г, по ионам никеля – с 8,0 до 26,5 мг/г. Достоверно с помощью ИК–Фурье спектроскопия, элементного анализа и рентгенодифракционного анализа установлено изменение состава и физико-химических характеристик листьев акации в результате химической модификации. Показано, что все основные характеристики сорбционного процесса на образцах листьев акации практически полностью соответствуют таковым для сорбентов на основе коры этого же вида дерева, а именно: механизм адсорбции ионов цинка описывается моделью мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, извлечение ионов никеля – моделью Фрейндлиха, обуславливая адсорбцию на гетерогенном слое сорбента с неопределенным количеством активных центров.

В пятой главе (*Промышленная реализация очистки сточных вод гальванического производства от ионов тяжелых металлов на заводе «Тхиен Ми» (Вьетнам) модифицированной корой акации ушковидной*) представлены результаты лабораторных испытаний возможности применения модифицированных 3 %-ным раствором H_2SO_4 образцов коры акации для очистки производственных сточных вод гальванического производства предприятия ООО «Тхиен Ми» (Вьетнам). По результатам экспериментов автором предлагается для внедрения принципиальная технологическая схема, включающая узел получения углеродного сорбента химической модификацией коры акации, узел двухстадийной сорбционной очистки сточных вод и узел термического обезвреживания отработанного сорбента. Установлено, что остаточные концентрации ионов $Zn(II)$ и $Ni(II)$ при двухстадийной адсорбции составили 0,35 и 0,1 мг/л, что позволяет сбрасывать очищенные гальваностоки в р. Фан с соблюдением стандартов Социалистической Республики Вьетнам. Предот-

вращенный экологический вред для природного водоисточника за счёт внедрения адсорбционной технологии очистки сточных вод, содержащих ионы токсичных металлов, согласно приведенному в работе расчету составит 56,9 тыс. руб. в год. Рассчитан экологический эффект от устранения вреда, наносимого почвам от складирования коры акации ушковидной, при использовании ее в качестве сырья для получения сорбционного материала, в размере 2320 тыс. руб. в год. Однако желательно было бы также представить и расчет затрат на термическое обезвреживание отработанного сорбента и провести сравнение с затратами, связанными с размещением гальваношламов, образующихся при существующей на заводе «Тхиен Ми» системе очистки сточных вод.

В **Заключении** диссертации автор излагает итоги выполненного исследования в виде пяти выводов, которые экспериментально обоснованы и соответствуют поставленной цели работы, а также указаны перспективы дальнейшей разработки темы.

В целом **научная новизна** результатов, представленных в диссертации Нгуен Дык Ань, заключается в том, что автором впервые теоретически обосновано и экспериментально доказана возможность получения сорбционных материалов с помощью химической модификации компонентов биомассы акации ушковидной (кора и листья) слабоконцентрированными растворами серной, азотной и фосфорной кислот. Впервые для синтезированных углеродных сорбентов получены изотермы адсорбции ионов цинка и никеля, которые математически обработаны на основе адсорбционных моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича, определены уравнения регрессии и коэффициенты аппроксимации. Вычислены термодинамические показатели (E_a , ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0), свидетельствующие о протекании для всех изучаемых образцов спонтанной, самопроизвольной эндотермической физической адсорбции. В результате исследования кинетики сорбционного извлечения определено, что лимитирующей стадией процесса адсорбции ионов металлов является смешанная диффузия.

Практическая значимость работы Нгуен Дык Ань, как критерий, показывающий реальную пользу от применения результатов исследования в практике адсорбционных процессов и технологий, заключается в пилотном апробировании технологии двухстадийной сорбционной очистки гальваносточков предприятия «Тхиен Ми» (Вьетнам) с применением углеродного сорбента с установленными автором в данной работе наилучшими сорбционными характеристиками. Применение фильтров, загруженных подобными сорбционными материалами, позволит не только увеличить эффективность очистки в отношении неорганических загрязнителей, но и достичь требуемых нормативных показателей качества воды на уровне стандартов качества Социалистической Республики Вьетнам. Стоит отметить перспективность разработки адсорбентов на основе крупнотоннажных отходов деревообработки – коры и листьев акации ушковидной, являющихся возобновляемым растительным ресурсом, потенциал которого эффективно может быть использован в ресурсосберегающих технологиях для решения проблем обеспечения экологической безопасности водных объектов.

По результатам исследования Нгуен Дык Ань опубликовано 13 научных работ, из них 6 в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК и входящих в международные базы цитирования Scopus и Chemical Abstracts, 7 – в материалах и сборниках трудов всероссийских и международных конференций.

Диссертация и автореферат оформлены на достаточно хорошем уровне, имеется в тексте незначительное количество опечаток, но нет особых замечаний по стилю, корректности употребления научных терминов. Автореферат диссертации и опубликованные работы адекватно отражают ее содержание. Автореферат соответствует тексту диссертации.

Диссертация соответствует паспорту специальности 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины в п. 4 – Технология и продукция в производствах: лесохозяйственном, лесозаготовительном, лесопильном, деревообрабатывающем, целлюлозно-бумажном,

лесохимическом и сопутствующих им производствах, и специальности 1.5.15 Экология в п. 5 – Разработка экологически безопасных технологий и материалов, процессов подготовки и повышения качества продукции, утилизации промышленных отходов.

При ознакомлении с текстом работы возникли следующие замечания:

1. Прошу пояснить автора выбор именно такого «набора» концентраций (1%, 2%, 3%) минеральных кислот для химической модификации лигноцеллюлозосодержащих отходов. И если установлен факт эффективного воздействия 3%-ных растворов кислот, то считает ли автор необходимым применить более концентрированные растворы?

2. Вклад каких именно процессов/реакций, сопровождающих химическое воздействие минеральных кислот на древесное сырье, автор считает наиболее весомым, обуславливающим изменение как состава, структуры получаемых углеродных сорбентов, так и механизма сорбционного извлечения ионов металлов?

3. Считает ли автор возможным (на основании данных табл. 3.22, стр. 65 диссертации) рекомендовать для получения углеродных сорбентов смесь коры и опилок акации ушковидной? Кстати, в этой таблице не указаны извлекаемые ионы для коры.

4. На стр. 77 диссертации приводится описание ИК-спектров образцов нативных и модифицированных листьев акации, однако на самих спектрах (рис. 4.3) обсуждаемые линии при 3139 и 1719 см⁻¹ не указаны. Кроме того, прошу уточнить: проводили ли оценку и сравнение интенсивности пиков, соблюдая для образцов строго определенную массу навески или без соблюдения презентативности пробы?

5. На стр. 66 диссертации считаю, что стоит уточнить высказываемое автором утверждение: «Как следует из приведенных в таблицах 3.25 и 3.26 данных ... а также компоненты и отходы от переработки биомассы древесины различных пород» фразой - «... при равных условиях проведения эксперимента».

6. На стр. 70 и 77 диссертации автор на основании данных элементного анализа делает вывод об увеличении количества кислородсодержащих гидрофильных групп в составе модифицированных образцов коры и листьев акации, но хотелось получить уточнение – какие именно группы имеет в виду автор (карбоксильные, гидроксильные и т.п.). И считает ли автор вклад этих групп сколько-нибудь значительным в процесс извлечения ионов цинка и никеля изучаемыми углеродными сорбентами?

7. В работе на стр. 96 недостатком существующей на предприятии «Тхиен Ми» технологии автор указал образование большого количества гальваношлама, затрудняющего выделение целевых компонентов. Прошу автора пояснить, а позволит ли предлагаемая в диссертации технологическая схема сорбционного обезвреживания решить эту проблему?

Отмеченные по ходу обсуждения замечания не затрагивают существа работы, выполненной на высоком экспериментальном уровне с привлечением самых современных физико-химических методов исследования и характеризующей соискателя как высоко квалифицированного исследователя, умеющего формулировать и решать самые сложные проблемы, возникающие в области разработки экологизированных технологий для обезвреживания сточных вод и утилизации отходов переработки древесины.

Заключение

Считаю, что в целом, диссертационная работа Нгуен Дык Ань «Разработка технологии вторичного использования коры и листьев акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*) для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов» соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденное постановлением Правительства РФ от 24.09.2013г., № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, то есть представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена важная для развития технологий переработки древесины и утилизации промышленных отходов научная задача по установлению физико-химических основ обоснованного выбора технологии получения сорбционных материалов на основе целлюлозосодер-

жащих отходов деревообработки, обладающих необходимыми свойствами и характеристиками для применения в процессах очистки промышленных сточных вод.

Считаю, что автор диссертации, Нгуен Дык Ань, заслуживает присуждения ученой 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:

Первова Инна Геннадьевна

Доктор химических наук (1.4.1. Неорганическая химия), доцент

Директор

Химико-технологический институт Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет»

Почтовый адрес: 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37

Телефон: 8 (343) 221-21-85

Электронная почта: pervovaig@m.usfeu.ru



«27» мая 2024 г.

ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ
Первова Инна Геннадьевна
Ведущий специалист по кадрам
Кадрово-правового управления
Телемов И.А.



Вход. № 05-8057

«4» 06 2024 г.

подпись

