

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу
Зайнуллиной Элеоноры Райнуровны на тему: «**ОЧИСТКА
ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОГО КОНЦЕНТРАТА ОТ СУЛЬФАТ- И ХЛОРИД-
ИОНОВ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ЭНЕРГЕТИКИ**», представленной на
соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности
2.10.2.Экологическая безопасность

Актуальность темы диссертации

В настоящее время в теплоэнергетике на ТЭС с котлами высокого и сверхвысокого давлений для подготовки котловой и добавочной воды широко используются мембранные методы и технологии: ультрафильтрация, микрофильтрация и обратный осмос. В результате очистки природной воды мембранными методами от ионов жесткости, других ионных примесей образуется высокоминерализованный концентрат, утилизация и очистка которого является сложной технологической и экологической проблемой.

Существуют несколько способов утилизации концентрата с применением методов электродиализа, выпаривания под вакуумом, подземное захоронение и др., однако они требуют значительных энерго- и капитальных затрат.

Одним из перспективных методов очистки концентрата от ряда ионных примесей с возвратом части воды в технологический цикл является сорбционный с применением сорбентов, полученных при переработке отходов.

В работе представлены результаты исследования возможности применения отходов теплоэнергетики – золы от сжигания угля и шламов водоподготовки для получения сорбентов, способных к извлечению сульфат- и хлорид- ионов, и их применению для очистки концентратов, образующихся на мембранных установках подготовки воды на ТЭС, что определяет актуальность темы диссертации и решаемых соискателем задач.

Общая характеристика работы

Цель работы – снижение негативного воздействия ТЭС на окружающую среду путем усовершенствования технологии очистки обратноосмотического концентрата отходами энергетики для обеспечения экологической безопасности.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие задачи:

- 1) проанализирована технология водоподготовки на ТЭС, условия образования и состав концентрата обратноосмотических установок (ООК) ;
- 2) определены технологические, физико-химические характеристики и химический состав шлама химводоподготовки и золошлаковых отходов (ЗШО),
- 3) разработаны сорбенты на основе отходов энергетики для очистки ООК; предложена технологическая схема их производства;
- 4) исследованы процессы извлечения сульфат- и хлорид-ионов сорбентами на основе шлама химводоподготовки и ЗШО на модельных растворах в статических и динамических условиях. Определены кинетические параметры, установлен механизм адсорбции;
- 5) усовершенствована технологическая схема водоподготовки на ТЭС путем добавления блока доочистки ООК от сульфат- и хлорид-ионов разработанным сорбционным материалом.
- 6) рассчитаны экономическую эффективность и предотвращённый экологический вред от усовершенствования технологической схемы очистки ООК ТЭС от сульфат- и хлорид-ионов наиболее эффективным разработанным сорбционным материалом.

Рецензируемая диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, приложений. Диссертация изложена на 150 страницах, содержит 31 рисунок, 26 таблиц. Список литературы включает в себя 175 наименований цитируемых работ.

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

В первой главе (стр. 13 - 46) представлены особенности формирования концентратов обратноосмотических установок на ТЭС и рассмотрены основные способы их очистки и утилизации.

Автором проведен обстоятельный обзор научно-технической информации по очистке сточных вод от сульфат- и хлорид- ионов.

Показано, что для извлечения сульфат-ионов из сточных и природных вод используют алюмосиликаты, алюминаты и карбонаты кальция, что позволило автору полагать о возможности использования в качестве сорбентов модифицированные отходы водоподготовки и золошлаков.

В главе также рассмотрены условия образования отходов энергетики и их негативное воздействие на объекты окружающей среды, что вызывает необходимость их утилизации и переработки.

Во второй главе (стр.47-63) описаны методы и методики проведения исследований, используемые лабораторные установки и аналитическое оборудование.

В исследованиях применялись гравиметрический, титриметрический, хроматографический, рентгено-фазовый методы анализа, а также метод ионной хроматографии.

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

В третьей главе рецензируемой работы (стр. 64-92) представлены основные научные результаты проведенного исследования.

Глава содержит пять разделов.

В разделах 1 и 2 Зайнуллиной Э.Р. представлены результаты исследования химического состава ООК на примере его образования на Казанской ТЭС, физико-химические характеристики используемых в работе отходов энергетики.

В третьем разделе показаны результаты исследований по извлечению сульфат- и хлорид-ионов из модельных растворов образцами сорбентов, полученных при высушивании отходов – шлама водоподготовки и золошлаков (С1 и С2), и модифицированных гранулированных сорбентов.

На основании полученных изотерм адсорбции ионов на сорбентах С1 и С2 при различных температурах и изостер исследованы закономерности процесса и представлен механизм извлечения сульфат- и хлорид-ионов на образцах сорбентов. Автором получены данные о дифференциальной теплоте адсорбции ионов, максимальной емкости сорбентов, константах равновесия и величины энергии Гиббса.

Анализ кинетических кривых адсорбции ионов на образцах сорбентов позволил определить необходимое время контакта сорбента с раствором до достижения равновесия, установить, что скорость процесса адсорбции описывается уравнением первого порядка, определить константы скорости процесса. На основании результатов исследования влияния температуры на скорость адсорбции ионов рассчитаны величины кажущейся энергии активации процесса.

В практике адсорбционной очистки сточных вод процесс очистки наиболее часто осуществляют в динамическом режиме в адсорбционных фильтрах. Для этих целей используют гранулированные или дробленые механически прочные сорбенты. Зайнуллиной Э.Р. разработан способ получения модифицированных гранулированных сорбентов путем смешения образцов С1 и С2 со связующим – силикатом натрия - с последующей термической обработкой.

Исследовано влияние температуры обработки и доли связующего на формирование пористой структуры и удельной поверхности сорбентов, определены условия получения гранулированных сорбентов, получены опытные образцы на основе шлама водоподготовки и ЗШО.

На лабораторной установке проведены исследования по очистке модельных ООК от сульфат- и хлорид-ионов, установлены емкость до проскока и полная динамическая емкость сорбентов. По уравнению Шилова и полученным данным о динамической емкости сорбентов определен коэффициент защитного действия слоя, ресурс фильтра.

Доказана эффективность применения полученных образцов сорбентов для очистки сточных вод и ООК от сульфат- и хлорид-ионов в динамическом режиме.

В четвертом разделе главы представлены результаты определения уровня токсичности водной вытяжки из гранулированных сорбционных материалов методом биотестирования.

Результаты биотестирования водных вытяжек из гранулированных сорбентов на ракообразных *Daphnia magna* Str. и одноклеточных пресноводных водорослях *Scenedesmus quadricauda* (Turp) Breb показали, что водная вытяжка сорбента не оказывает острого токсического воздействия на биотесты, что позволяет применять сорбенты для очистки сточных вод.

Раздел 5 главы посвящен исследованию возможности вторичного загрязнения воды при использовании гранулированных сорбентов.

В **четвертой главе** (93 -111стр.) представлены технические решения по модернизации технологии водоподготовки воды на ТЭС.

Автором проанализирована технология водоподготовки воды на ТЭС на примере Казанской ТЭЦ 2 и на основании данных об объеме и составе образующегося ООК, проведенных технологических расчетов сорбционных фильтров предложена усовершенствованная схема водоподготовки, включающая дополнительные блоки сорбционной очистки ООК и получения гранулированных сорбентов.

Зайнуллиной Э.Р. проведен подбор технологического оборудования для получения гранулированных сорбентов на основе образующихся на ТЭС отходов.

В главе также рассмотрен альтернативный способ утилизации ООК путем закачки его в пласт для поддержания пластового давления.

В **пятой главе** (112 - 141стр.) представлены расчеты предотвращенного экологического вреда и технико-экономической эффективности разработанных технических решений по очистке концентрата обратноосмотических установок от сульфат- и хлорид-ионов.

В приложении к работе представлены результаты апробирования полученных результатов 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.

Достоверность и научная новизна результатов

Экспериментальные исследования и контроль процессов очистки сточных вод проводились по методикам, принятым в практике очистки сточных вод, и методам, применяемым при изучении адсорбции из растворов. Анализ полученных образцов модифицированных сорбентов проводился по методикам, используемым для оценки качества промышленных сорбционных материалов, что позволило соискателю получить достоверные результаты.

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

Соискателем впервые получены следующие результаты:

- решена экологическая проблема утилизации отходов энергетики – карбонатного шлама водоподготовки и золы от сжигания угля с получением мелкодисперсных и

гранулированных сорбентов, способных к извлечению сульфат- и хлорид-ионов из концентратов обратноосмотических установок, применяемых в подготовке котловой воды на ТЭС.

– впервые получены экспериментальные данные по адсорбционной очистке концентратов обратноосмотических установок от сульфат- и хлорид-ионов сорбентами, полученными из отходов энергетики в статическом и динамическом режимах;

– установлен механизм процесса извлечения сульфат- и хлорид-ионов полученными мелкодисперсными и гранулированными сорбентами на основе шлама водоподготовки и золошлака. На основании экспериментально полученных изотерм и изостер адсорбции ионов, кинетических кривых установлены константы адсорбционного равновесия, изменение энергии Гиббса при адсорбции, теплота адсорбции, константы скорости и кажущейся энергии активации адсорбции ионов. Установлено, что процесс извлечения сульфат- и хлорид -ионов на сорбентах, полученных на основе шлама водоподготовки протекает по механизму химической адсорбции, на сорбентах, полученных на основе золы от сжигания – по механизму физической адсорбции.

Значимость результатов для науки и практики

Соискателем предложены эффективные способы снижения экологического воздействия на объекты окружающей среды в результате очистки концентратов обратноосмотических установок от сульфат- и хлорид-ионов с возвращением очищенной воды в технологический цикл. Разработаны способы получения сорбентов на основе карбонатного шлама водоподготовки и золы от сжигания угля.

Автором представлено решение задачи утилизации отходов энергетики с получением сорбентов, которые могут применяться в технологиях водоподготовки на ТЭС.

Установленные соискателем закономерности извлечения сульфат- и хлорид-ионов на полученных сорбентах обладают научной значимостью и новизной, могут быть использованы при разработке технологий очистки подобных сточных вод.

Полученные результаты имеют несомненную практическую значимость.

Соискателем разработаны технические решения по производству гранулированных сорбентов на основе отходов энергетики и их применению для очистки концентратов обратноосмотических установок от сульфат- и хлорид-ионов.

Публикации, отражающие основное содержание диссертации

Основное содержание работы изложено в 19 работах, из них: 1 статья в рецензируемом научном издании, входящем в перечень ВАК по специальности диссертации, 1 статья в научном издании, индексируемом в международной базе данных Scopus, 1 статья в рецензируемом научном издании, входящем в перечень ВАК, 16 работ в материалах конференций различного уровня.

Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации.

Оценка содержания диссертации

Диссертация написана грамотным литературным языком с использованием научных и инженерных терминов. В работе проведен подробный анализ существующих способов утилизации и очистки концентратов обратноосмотических установок, способов переработки отходов с получением сорбционных материалов, достаточно подробно описаны методики проведения экспериментальных исследований. Результаты экспериментов и их обсуждения убедительны и согласуются с представленным графическим материалом. Материал изложен последовательно и логично.

Вместе с тем по работе имеются несколько замечаний и вопросов:

- В работе и автореферате имеются неточности и опечатки. Например, данные, представленные в таблице 3.17, не соответствуют описанию эксперимента.

- Недостаточно понятно, определялась ли емкость полученных сорбентов при совместном присутствии хлорид- и сульфат-ионов в растворе.
- При определении констант равновесия адсорбции ионов и расчете изменения энергии Гиббса автор использует модель Ленгмюра. Однако тип полученных изотерм не всегда соответствует типу, описываемому уравнением Ленгмюра. Целесообразно было бы представить значения коэффициентов аппроксимации.
- Недостаточно ясен механизм извлечения хлорид-ионов сорбентами, полученными на основе шламов водоподготовки
- Каковы способы утилизации отработанных гранулированных сорбентов?

Отмеченные недостатки в целом не влияют на общую положительную оценку работы Зайнуллиной Э.Р. и не снижают научную и практическую значимость проведенного исследования.

Заключение

Диссертационная работа Зайнуллиной Э.Р. отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» утвержденное постановлением Правительства РФ от 24.09.2013г., № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой представлено научно обоснованное технологическое решение проблемы очистки концентратов обратного осмотических установок от сульфат- и хлорид- ионов с использованием полученных автором сорбентов на основе отходов энергетики.

Диссертационная работа Зайнуллиной Э.Р. отвечает требованиям паспорта специальности 2.10.2. Экологическая безопасность (пункты 7 и 10) и ее автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.10.2. Экологическая безопасность

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

«11» ноября 2025 г.

Подпись д.т.н., профессора И. С. Глушанковой заверяю,
ученый секретарь Ученого совета 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
614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29,.

