

ОТЗЫВ

официального оппонента Красновой Тамары Андреевны на диссертационную работу Сомина Владимира Александровича «Экологически безопасное водопользование с применением технологических решений на основе новых сорбционных материалов (на примере Алтайского края)», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 25.00.27 – «Гидрология суши, водные ресурсы, гидрохимия».

Обеспечение экономически эффективного и экологически безопасного водопользования, защита водных ресурсов от истощения, загрязнения и деградации – одна из наиболее важных задач современности.

Осуществление этой задачи невозможно без внедрения в практику новых высокоэффективных технологий, базирующихся на ресурсосберегающих, экономичных и экологических методах очистки.

В настоящее время наблюдается достаточно высокий уровень загрязнения водных ресурсов Алтайского края, обусловленный хозяйственной деятельностью. Основными источниками загрязнения поверхностных водоемов Алтая являются гальванические, нефтехимические и ряд других производств. Загрязняющие компоненты изменяют химический состав и снижают качество воды, приводят к разрушению природных экосистем, неблагоприятно воздействуют на организм человека. Большинство тяжелых металлов относятся к I – II классу опасности, отличаются канцерогенными, мутагенными свойствами и обладают кумулятивным эффектом. Нефтепродукты нарушают обменные процессы в водных экосистемах, приводят к деградации водоемов.

Существующие методы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов трудоемки, требуют больших расходов реагентов, обессоленной воды, электроэнергии и часто приводят к образованию побочных продуктов. По сорбционному извлечению тяжелых металлов есть отдельные работы, имеющие преимущественно теоретический характер.

В последние годы в связи с загрязненностью поверхностных вод в качестве источников водоснабжения используются подземные воды. В

Алтайском крае в ряде районов подземные воды характеризуются высокой жесткостью. Постоянное употребление жесткой воды ведет к развитию мочекаменной и слюннокаменной болезней, склерозу, гипертонии, остеохондрозу.

В связи с этим диссертационная работа Сомина В.А., направленная на разработку инновационных технологий очистки природных и сточных вод с использованием новых сорбентов на основе местного минерального сырья и органических отходов деревообработки и растениеводства для защиты водных ресурсов от загрязнения и обеспечения экологически безопасного водопользования является актуальной.

Представленная на рассмотрение диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы, насчитывающего 309 библиографических ссылок, и приложения. Работа изложена на 265 страницах машинописного текста, включает 115 рисунков и 30 таблиц.

В первой главе приведен обстоятельный анализ состояния водно-ресурсного потенциала Алтайского края. Дана гидрогеологическая и гидрохимическая характеристика поверхностных водных объектов. Показана структура водопользования Алтайского края. Дана характеристика источников загрязнения поверхностных водоемов и структура сброса загрязненных сточных вод. Приведен химический состав сточных вод, свидетельствующий, что приоритетными контаминантами являются нефтепродукты, фенолы, тяжелые металлы, приводящие к снижению качества поверхностных вод до категорий «грязная» и «очень загрязненная».

Даны характеристика и использование подземных вод Алтайского края. Показано, что химический состав подземных вод, в основном, обусловлен естественными условиями их формирования. Определенный вклад в загрязнение подземных вод вносят и антропогенные факторы: разведка и разработка полезных ископаемых, хвостохранилища, бесхозные скважины, сельскохозяйственные и бытовые сточные воды.

Отмечено, что подземные воды характеризуются повышенным содержанием солей жесткости, железа, марганца и минерализацией.

В результате проведенного анализа установлены основные проблемы водоснабжения и водоотведения Алтайского края и предложены направления их решения на основе использования новых дешевых и эффективных сорбционных материалов. Приведен алгоритм исследований для реализации поставленных задач.

Замечания по первой главе. Недостаточно четко представлена классификация поверхностных вод.

Во второй главе рассмотрены закономерности и механизмы, определяющие процесс адсорбции, а также основные теории, описывающие процесс адсорбции. Приведена классификация изотерм Гильса и классификация адсорбентов по структурным типам. Глубоко проанализировано состояние проблемы получения сорбентов на основе минерального и органического сырья и направления их использования. Рассмотрены существующие методы очистки сточных и природных вод от соединений металлов и нефтепродуктов: химические, механические, термохимические, физико-химические, электрохимические и биохимические. Показаны их достоинства и недостатки. Приведены используемые в практике способы удаления солей жесткости. Показана высокая эффективность сорбционных методов.

Замечания по второй главе. Учитывая, что ионы жесткости и тяжелых металлов извлекаются из воды, в основном, за счет ионного обмена, целесообразно было бы усилить это направление в теоретической части.

В третьей главе представлены методики определения ионов меди, никеля, железа, нефтепродуктов и общей жесткости в воде. Приведены способы получения сорбционных материалов на основе растительного и минерального сырья: древесных опилок, лузги гречихи и подсолнечника, бентонитовых глин, базальтового волокна, а также методики определения физико-химических свойств сорбентов.

Замечания по третьей главе. На стр. 104 и 107 имеются опечатки: методика вместо методики (все-таки более корректно будет назвать этот раздел способы, а не методики получения сорбентов), а также «сатериал» вместо «материал» (107 стр.).

Четвертая глава посвящена изучению физико-механических свойств и структуры полученных новых сорбционных материалов и изучению процессов их использования для очистки воды от нефтепродуктов, меди, никеля, железа и солей жесткости. Следует отметить, что исследование свойств сорбционных материалов проведено на высоком методическом уровне с использованием самых современных методов анализа.

Изучены физико-механические свойства полученных сорбентов, определяющие их эксплуатационные свойства. Установлено влияние природы, содержания органического (опилки) материала и вида модификатора, вида бентонита на физико-механические свойства сорбентов. По результатам исследования выбран сорбент для практического использования (Беном-МО (с)). Изучен фракционный состав и степень вымывания бентонита из полученных сорбционных материалов, что подтвердило правильность выбора сорбента для реализации в практике. Рентгеноспектральный анализ полученных сорбентов показал, что образование сорбционного материала связано с частичным разрушением кристаллической структуры бентонитовой глины. Методом ИК-спектроскопии установлены функциональные группы на поверхности полученных сорбентов. Анализ данных ИК-спектроскопических исследований свидетельствует, что закрепление бентонитовой глины на поверхности материала происходит механически, природа модификатора практически не влияет на функциональный состав, при обработке исходных материалов и сорбентов химическими реагентами не образуются новые функциональные группы и не возникает новых химических связей. Рентгенофлуоресцентный анализ позволил установить элементный состав бентонитов и материалов на их основе, а

также изменения элементного состава при активации химическими реагентами. Установлено, что активация приводит к замещению ионов кальция, магния, железа, на ионы натрия, что приводит к повышению ионообменной емкости сорбента. Важно, что химический состав изменяется на поверхности сорбента. Определение суммарной пористости и параметров пористой структуры позволило установить, что максимальный суммарный объем пор имеет сорбент Беном-МО (с).

Представлены результаты исследования по очистке воды от тяжелых металлов на сорбентах на основе модифицированных древесных опилок, лузги подсолнечника и гречихи, бентонита. Показано, что в зависимости от природы модифицирующего агента сорбционная емкость древесных опилок по меди увеличивается в 1,5-7 раз. Наиболее эффективна обработка опилок гидроксидом натрия. Определена оптимальная концентрация модификатора. Установлено соотношение бентонит – модифицированные сосновые опилки в сорбентах, обеспечивающие максимальную сорбционную емкость. Показано, что вид бентонита не влияет на сорбционную емкость. Определены динамические сорбционные емкости по ионам меди для сорбентов Беном-МО (с) с бентонитом различных месторождений, а также по ионам никеля с сорбентом Беном-МО (с) на основе бентонита Таганского месторождения. Установлены для всех изученных сорбентов максимальные сорбционные емкости. Проведена линеаризация изотерм адсорбции, получены коэффициенты аппроксимации. Предложены уравнения для расчета количества адсорбированных ионов металлов в равновесных условиях. Показана возможность регенерации отработанных сорбентов.

Представлены результаты по очистке от нефтепродуктов на древесных опилках нативных и модифицированных раствором гидроксида натрия, парафином и бентонитом. Установлена высокая эффективность очистки на сорбенте на основе сосновых опилок и парафина, а также сорбенте Беном-МО (с) на основе бентонита Хакасского месторождения. Показана возможность очистки сточных вод

гальванического производства, содержащих нефтепродукты, соли железа, меди, никеля, обеспечивающая требования к сбору сточных вод в центральную систему канализования и защиту водных объектов Алтайского края от загрязнений.

Приведены результаты исследований по умягчению подземных вод. Выбраны базовый и связующий материалы и разработана технология получения сорбционно-ионообменного материала для удаления солей жесткости. Определена обменная емкость. Показана достаточно высокая эффективность разработанного сорбента по умягчению и обезжелезиванию подземных вод различных районов Алтайского края и удовлетворительная способность к восстановлению ионообменной емкости.

Замечания по 4 главе.

1. Рисунки 18 и 19 дублируют данные таблиц 4 и 5.

2. Суммарный объем пор у нативной лузги подсолнечника примерно в 2 раза больше, чем у модифицированной лузги. На что влияет данный показатель? Целесообразно ли проводить модификацию, если она приводит к снижению данного показателя?

3. Модификация сорбентов из органического сырья производилась слабыми растворами кислот (щелочей). По литературным данным известно, что изменение структуры и свойств материалов происходит при обработке 1-20% растворами модификаторов. Почему были выбраны такие низкие концентрации модифицирующих растворов?

4. Как влияет значительное снижение времени защитного действия фильтра с загрузкой из органических сорбентов на технологическое оформление процесса?

5. Почему из двух типов полученных сорбционно-ионообменных материалов для умягчения воды (с парафином и выщелоченным базальтовым волокном) в динамических условиях проводились исследования только на одном?

6. Из представленного материала не ясно, как утилизируется или используется отработанный регенерационный раствор в технологической схеме очистки воды от соединений металлов с использованием Бенома-МО (с)?

7. Довольно спорным является утверждение соискателя о возможности определения по форме изотерм структуры (в частности, микропористости) сорбента.

8. Теория объемного заполнения микропор (Дубинина–Радушкевича) подразумевает заполнение микропор за счет избыточной энергии, поэтому вряд ли может быть применена для сорбции заряженных частиц, для ионов более вероятна адсорбция на активных центрах в макро и мезопорах.

9. В тексте встречаются несистемные единицы измерения, например, г/л в место общепринятого согласно СИ выражения концентрации моль/дм³. Опечатки (стр. 193): дисперсионное взаимодействие и специфическое (водородная связь) относятся к физическому, а не химическому механизму адсорбции и им соответствует L форма изотерм. На стр. 145 допущена неточность. Традиционно активные угли используются для удаления молекул (газов и органических соединений). Имеются лишь отдельные работы по удалению ионов металлов на активных углях, модифицированных веществами, способными образовывать с металлами комплексные соединения.

В пятой главе приводятся технологические схемы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов, а также умягчения подземных вод с целью подготовки воды питьевого качества и технической (оборотной) воды в производствах, с применением разработанных сорбционных материалов. Следует отметить высокую степень готовности к внедрению: все стадии технологии тщательно отработаны, подобрано стандартное отечественное оборудование, что позволяет ускорить практическую реализацию технологий. Важным моментом является существенное снижение по сравнению с существующими методами стоимости очистки за счет использования дешевых местных материалов или отходов производств. Была проведена оценка экономической эффективности путем усредненного расчета основных технико-экономических показателей при реализации технологий очистки воды от

соединений металлов и жесткости. При этом также учитывались затраты на реализацию технологий, природоохранные мероприятия, производился расчет платы за загрязнение окружающей среды (до и после реализации природоохранных мероприятий). Оценка подтвердила повышение экономической эффективности очистки и экологичности процессов. Предотвращенный экологический ущерб водным ресурсам Алтайского края составил 16088,25 тыс. рублей.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Научные положения, выводы и рекомендации теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены. Достоверность, надежность и обоснованность научных результатов подтверждается значительным объемом и воспроизводимостью экспериментальных данных, использованием современных методов анализа, современного аттестованного метрологической службой измерительного оборудования и методов учета погрешности измерений, применением фундаментальных уравнений, описывающих сорбционные процессы.

Новизна проведенных исследований

Автором выполнен большой объем экспериментальных исследований на хорошем методическом уровне.

К основным новым результатам следует отнести следующие:

- разработаны способы снижения нагрузки на водные объекты, основанные на использовании новых сорбционно-ионообменных материалов на основе модифицированных растительных отходов и минерального сырья для очистки сточных вод от соединений тяжелых металлов и нефтепродуктов;

- предложены технологические решения по умягчению подземных вод с использованием сорбционно-ионообменных материалов на основе бентонитовых глин и парафина;

- получены новые данные по активации бентонитовых глин различных месторождений, модификации древесных опилок, лузги подсолнечника и

гречихи; изучены физико-механические свойства и структура сорбентов на их основе;

- исследована сорбционная емкость полученных материалов по нефтепродуктам, ионам меди и никеля, солям жесткости в статических и динамических условиях; определены кинетические параметры сорбции данных соединений на полученных сорбентах, предложены способы регенерации;

- разработаны ресурсосберегающие технологии очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, нефтепродуктов и жесткости, с использованием полученных материалов, позволяющие обеспечить экономически эффективное и экологически безопасное водопользование и защиту водных ресурсов от загрязнения.

Основные положения диссертации опубликованы в 155 печатных работах, обсуждены на конференциях. Новизна технических решений подтверждена 3 патентами РФ.

Практическая значимость подтверждена 3 актами внедрения научно-технической информации на предприятиях Алтайского края. Разработанные соискателем технологии очистки сточных вод от тяжелых металлов и нефтепродуктов позволяют не только существенно снизить техногенную нагрузку на водные объекты, но также снизить забор свежей воды за счет создания замкнутых водооборотных циклов на предприятиях, тем самым защитить водные ресурсы Алтайского края от истощения, загрязнения и деградации.

Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации.

Высказанные замечания не носят принципиального характера и не снижают ценности работы в целом.

Внимательное изучение содержания диссертации, анализ полученных автором результатов, выводов, рекомендаций дает основание считать, что она представляет законченную научно-квалификационную работу, содержащую новые решения актуальной задачи.

