

«УТВЕРЖДАЮ»
Ректор ФГБОУ ВО
«Тверской государственный
технический университет»,
д.ф.-м.н., проф. А. В. Твардовский

«27» _____ 2017 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Лариной Ольги Михайловны
«Экспериментальные исследования особенностей пиролизической переработки
органических отходов жизнедеятельности в синтез-газ», представленную на
соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.14.01
— энергетические системы и комплексы

Диссертация Лариной О.М. посвящена исследованию возможности использования пиролизических методов для энергетической утилизации двух видов биогенных отходов, а именно осадка сточных вод и отходов птицеводства.

Актуальность работы

Актуальность работы, выполненной соискателем, обусловлена двумя факторами. Первый состоит в необходимости разработки современных методов утилизации громадного и постоянно растущего количества биогенных отходов, представляющих существенную опасность для окружающей среды. Второй заключается в естественном желании использовать энергетический потенциал, содержащийся в органической составляющей этих отходов, что с одной стороны, позволит компенсировать затраты на процесс утилизации, а, с другой стороны, может способствовать решению задач топливно-энергетического обеспечения региона за счет использования местных возобновляемых энергоресурсов. В качестве сырья, подлежащего утилизации, в работе рассмотрены два вида отходов (осадок сточных вод и пометная масса), характеризующихся высокими значениями влажности и зольности, а также значительным содержанием вредных примесей. Проведенные в работе исследования позволили показать эффективность и целесообразность использования пиролизических методов переработки применительно к указанным видам отходов и продемонстрировали возможность получения в качестве основного продукта синтез-газа, который можно применять

как газообразное топливо или как сырье для синтеза компонентов жидких моторных топлив. Таким образом, выбор темы диссертации можно считать вполне обоснованным как с научной, так и с практической точек зрения.

Диссертационная работа изложена на 156 страницах, включая 42 рисунка и 50 таблиц, и состоит из введения, 5 глав и заключения. Список цитируемой литературы насчитывает 198 наименований.

Содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость, изложены положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведен обзор литературных источников по теме исследования. Представлены литературные данные по свойствам осадка сточных вод (ОСВ) и пометной массы (ПМ). Рассмотрены существующие технологии переработки указанных видов отходов и дан их критический анализ, на основе которого для проведения исследований выбран метод двухстадийной пиролитической конверсии, объединяющий достоинства процессов газификации и пиролиза и применявшийся ранее для переработки биомассы растительного происхождения.

Во **второй главе** представлено описание экспериментальной установки, на которой проводились исследования процессов пиролиза и крекинга летучих продуктов пиролиза, образующихся при переработке ОСВ и ПМ. Подробно изложены методика проведения экспериментов и аналитические методы, применявшиеся для определения характеристик исходного сырья и продуктов его переработки. В ходе выполнения исследований соискатель использовал широкий набор экспериментальных методик, включавший хроматографию, термогравиметрический анализ, калориметрию, элементный анализ. Следует отметить, что измерялись не только интегральные, но и текущие характеристики газовых смесей на выходе из реактора в процессе нагрева исходного сырья.

В **третьей главе** представлены результаты экспериментальных исследований, связанных с использованием метода двухстадийной пиролитической конверсии для переработки ОСВ и ПМ в синтез-газ. Указанным экспериментам

предшествовала работа по определению характеристик исходного сырья. В процессе исследований проводились измерения характеристик твердых и газообразных продуктов, образующихся при пиролизе ОСВ и ПМ. При исследовании процесса крекинга летучих продуктов пиролиза использовались два различных наполнителя реактора крекинга, а именно, древесный уголь, являющийся активной средой по отношению к протекающим в реакторе химическим реакциям, и керамика, представляющая собой инертный материал. На основе полученных экспериментальных данных был составлен материальный баланс процесса двухстадийной пиролитической конверсии и рассчитано теплосодержание как исходного сырья, так и продуктов его переработки. Проведено сопоставление характеристик синтез-газа, полученного из ОСВ и ПМ. Выявлено влияние материала наполнителя реактора крекинга на эффективность конверсии летучих продуктов пиролиза ОСВ в синтез-газ.

В четвертой главе представлены результаты, демонстрирующие возможность использования синтез-газа, полученного путем пиролитической переработки ОСВ, для синтеза компонентов жидких моторных топлив. Синтез бензиновых фракций проводился в два этапа: на первом из синтез-газа получался метанол-сырец, который на втором этапе с помощью цеолитного катализатора преобразовывался в бензиновую фракцию. На каждом этапе определялись фракционный состав получаемых продуктов и объемная доля отдельных фракций. Кроме того, по известной методике были проведены расчеты, показавшие возможность существенного увеличения выхода метанола за счет использования каскадной схемы, состоящей из трех реакторов.

В пятой главе представлены результаты исследования миграции тяжелых металлов (Mn, Pb, Cd, Cu, Ni, Zn, Co) и серы в процессе нагрева ОСВ и последующего термического крекинга летучих продуктов пиролиза. При исследовании поведения тяжелых металлов проведены измерения их содержания в исходном сырье и твердом остатке от пиролиза при нагреве исходного сырья до температур 250 и 800°C. Из полученных результатов следует, что при температуре пиролиза 800°C унос с летучими продуктами наблюдается только для наиболее легкоплавкого металла с низкой температурой кипения, а именно, кадмия.

Полученные данные согласуются с известными из литературы данными по пиролизу ОСВ в кипящем слое. Следует отметить, что автор провел дополнительные исследования по растворимости тяжелых металлов, входящих в исходный ОСВ и в твердый остаток от его пиролиза. Исследования проведены в нейтральной и кислотной средах. В результате показано, что при захоронении твердый остаток от пиролиза представляет собой меньшую опасность для окружающей среды, чем исходный ОСВ. При исследовании поведения серы в процессе нагрева ОСВ установлена роль материала наполнителя реактора крекинга в процессе улавливания соединений серы, уносимых летучими продуктами пиролиза. Экспериментально показано, что использование древесного угля в реакторе крекинга приводит не только к повышению эффективности конверсии исходного сырья в газ, но и к существенному снижению в нем содержания серы, по сравнению с использованием инертного наполнителя реактора крекинга.

В заключении изложены основные результаты, полученные в работе. Список цитируемой литературы содержит большую библиографию по вопросам, рассмотренным в диссертации.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- экспериментально показано, что использование метода двухстадийной пиролитической переработки применительно к ОСВ и ПМ позволяет достичь высокой степени конверсии перерабатываемого сырья в синтез-газ;
- продемонстрирована возможность применения получаемого синтез-газа для производства метанола и компонентов жидких моторных топлив;
- показано, что побочный продукт переработки, а именно, твердый остаток от пиролиза, в случае его захоронения представляет собой меньшую опасность для окружающей среды, чем исходное сырье.

Практическая значимость полученных результатов состоит в том, что они являются основой для разработки современных высокоэффективных экологически чистых технологий термической переработки таких видов биогенных отходов как ОСВ и ПМ, а также демонстрируют возможность получения при этом продуктов, востребованных в энергетике и химическом производстве. Полученные

результаты могут быть рекомендованы для использования в научно-исследовательских и конструкторских организациях, занимающихся разработкой, совершенствованием и внедрением методов утилизации отходов жизнедеятельности, в частности: ОАО «ВТИ», АО «Мосводоканал», ООО «НПФ «Бифар» и др.

Основные результаты, представленные в диссертации, получены лично автором, опубликованы в 5 периодических научных журналах (1 статья в журнале из перечня ВАК и 4 статьи в журналах, входящих в реферативную базу данных Scopus) и прошли апробацию на российских и международных научных конференциях.

По содержанию работы можно сделать следующие замечания:

1. Использованию синтез-газа, полученного в результате пиролизической переработки ОСВ, для синтеза метанола и бензиновых фракций посвящена целая глава. В то же время в литературном обзоре не нашлось места для анализа работ по получению жидких моторных топлив из биомассы.

2. Рассмотрение ПМ в качестве исходного сырья для переработки выглядит излишним, поскольку перегружает работу. В то же время объем экспериментальных исследований, проведенных в работе с ПМ, существенно уступает объему исследований, выполненных для ОСВ.

3. Не совсем обоснованным выглядит отказ от использования твердого остатка от пиролиза ОСВ в качестве наполнителя реактора крекинга. Если сравнивать приведенные в работе величины удельной поверхности использовавшихся в экспериментах древесного угля и керамики с величиной удельной поверхности твердого остатка от пиролиза, приведенной на стр. 69, то последняя занимает промежуточное положение между древесным углем и керамикой. К тому же в твердом остатке от пиролиза по сравнению с керамикой есть углеродная составляющая. Таким образом, использование твердого остатка от пиролиза ОСВ в качестве наполнителя реактора крекинга, с одной стороны, позволяет рассчитывать на высокую степень конверсии летучих продуктов, а с другой стороны, избавляет от необходимости привлечения дополнительного расходного материала, каковым является древесный уголь.

4. При исследовании поведения кадмия, как наиболее легкоплавкого тяжелого металла, желательно было провести измерения его содержания в твердом остатке от пиролиза, полученного при нескольких температурах в интервале 250–800°C. В этом случае более обоснованным выглядел бы вывод о том, что за счет уменьшения температуры нагрева до 500°C можно снизить унос кадмия с летучими продуктами пиролиза (см. выводы к главе 5).

Сделанные замечания не влияют на положительную оценку диссертационной работы Лариной О.М и не снижают ее научную и практическую значимость. Работа выполнена на актуальную тему, диссертантом получены результаты, способствующие развитию и совершенствованию эффективных методов термической переработки биогенных отходов.

Диссертация соответствует заявленной научной специальности 05.14.01 – энергетические системы и комплексы в части паспорта специальности, в которой: «разрабатываются новые методы исследования и оценки качества энергетических систем и комплексов с целью повышения их экономичности, надежности, безопасности и снижения вредного воздействия на окружающую среду» и в части области исследований: «исследование и разработка нетрадиционных источников энергии и новых технологий преобразования энергии в энергетических системах и комплексах» и «разработка научных подходов, методов, алгоритмов, программ и технологий по снижению вредного воздействия энергетических систем и комплексов на окружающую среду». Автореферат полностью отражают содержание диссертации.

Заключение по работе

Диссертация Лариной Ольги Михайловны является завершенной научно-квалификационной работой, в которой получены и изложены научно-обоснованные результаты, имеющие существенное значения для решения вопросов, связанных с утилизацией двух видов биогенных отходов. Диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. «О порядке присуждения ученых степеней» с изменениями постановления Правительства РФ № 335 от 21 апреля 2016 г. «О внесении изменений в

Положение о присуждении ученых степеней», а ее автор, Ларина Ольга Михайловна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.14.01 – энергетические системы и комплексы.

Диссертация заслушана и обсуждена на заседании кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (протокол № 4 от 20 ноября 2017 года).

Сулман Эсфирь Михайловна
доктор химических наук, профессор,
директор Института нано- и биотехнологий,
зав. кафедрой биотехнологии и химии



Подпись, заверяю,
ученый секретарь ученого совета ТвГТУ
д.т.н., проф. А.И. Болотов
(Пербояная печать) « 23 » 2017 г.



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ)
170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22
Тел.: +7(4822)789317
E-mail: sulman@online.tver.ru