

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Кручининой Наталии Евгеньевны, д.т.н., профессора на диссертационную работу **Степановой Светланы Владимировны** на тему: «Теория, методы и принципы получения полифункциональных сорбционных материалов на основе целлюлозосодержащих отходов для очистки воды от нефти и ионов металлов», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 1.6.21. Геоэкология

Диссертационная работа Степановой Светланы Владимировны посвящена разработке научных основ рационального использования и утилизации целлюлозосодержащих отходов (ЦСО) путем производства полифункциональных сорбционных материалов и инженерной защиты водных ресурсов от антропогенного воздействия.

Актуальность темы исследования

Несмотря на низкий класс опасности сельскохозяйственных отходов (плодовых оболочек злаковых культур – ПОЗК), следует отметить большие объемы их ежегодного образования, (около 20 млн. т в год), сопровождающиеся значительным отторжением полезных земельных площадей. Из-за воздействия климатических условий длительное хранение таких отходов приводит к загрязнению окружающей среды грибковой или бактериальной инфекцией, угнетаются существующие экосистемы.

Что же касается листового опада (ЛО), то на территории жилых и промышленных объектов экономики он вторично загрязняется при обработке дорожных (асфальтовых) покрытий и территорий различными реагентами (противогололедными, антипаразитарными, санитарными средствами и др.). Данный вид отхода представляет собой опасность для геоэкологических систем, обуславливая необходимость его утилизации.

Следует отметить, что при депонировании и захоранивании растительных отходов на урбанизированных территориях происходит процесс биодеструкции ЦСО и разложение сложных органических веществ растений. В результате анаэробных процессов начинают образовываться различные газы (CH_4 , CO_2 , H_2S и пр.), при разложении лигнина появляются токсичные низкомолекулярные продукты распада (фенолы, метанол, карбоновые кислоты), формируются тяжелые структуры полициклических ароматических углеводородов и возрастает содержание легких полиаренов.

Учитывая высокую токсичность данных соединений и способность ингибировать рост растений, накопление их в почве может приводить как к деформации процесса почвообразования, так и к нарушению функционирования природных экосистем в целом.

Следовательно, разработка методологии утилизации ЦСО с получением товарного продукта (ПСМ) позволит решить ряд геоэкологических задач: ресурсосбережения, рационального использования природных ресурсов, снижения техногенной нагрузки на литосферу и гидросферу.

Целью данной диссертационной работы является научное обоснование способов утилизации целлюлозосодержащих отходов для получения полифункциональных сорбционных материалов (ПСМ) с заданными свойствами для очистки водных сред от нефти и ионов металлов (ИМ), обеспечивающих снижение геоэкологической нагрузки на окружающую среду.

В качестве **научной новизны** следует отметить, что автором разработаны основы рационального использования ЦСО путем направленного их модифицирования химическим (растворами минеральных и органических кислот), физико-химическими (в потоке высокочастотной емкостной низкотемпературной плазмы пониженного давления и коронного разряда) и термическими методами с получением СМ с заданными свойствами и обладающими сорбционной активностью в отношении нефти и ИМ. Доказано, что внедрение комплекса разработанных технических решений по утилизации отходов производства и потребления в качестве ПСМ позволит защитить от загрязнения почву и водные ресурсы, снизить воздействие поллютантов при ликвидации разливов нефти на природные водные объекты, а на этапе локальной очистки СВ от ИМ и растворенных компонентов нефти – на искусственные экосистемы.

Новизна технических решений по рациональному использованию ЦСО и защиты водных объектов подтверждена тремя патентами РФ на изобретение.

Степановой С.В. разработаны **теоретические и научные основы** утилизации ЦСО путем направленного модифицирования плодовых оболочек злаковых культур и листового опада химическим, физико-химическим и физическим методами, которые позволяют получить ПСМ с заданными свойствами в зависимости от вида загрязняющего вещества и его концентрации в воде; дано геоэкологическое обоснование рационального

использования отходов с целью получения товарного продукта, а также предупреждения и ликвидации загрязнений природной среды.

Новым достижением автора, **особенно с практической точки зрения**, является то, что определены критерии модификации ЦСО и граничные условия применения ПСМ при ликвидации разливов нефти на поверхности воды и очистке сточных вод, основанные на совокупности сорбционных характеристик отходов; разработаны технические решения по утилизации ЦСО, по производству и применению полученных ПСМ для защиты водных объектов от нефти и ИМ.

Показана и апробирована эффективность применения матов с загрузкой из ПСМ для устранения разливов нефти на поверхности водных объектов, а также в качестве фильтрующих загрузок на стадии локальной очистки СВ на предприятиях Республики Татарстан, что подтверждено актами промышленных испытаний.

Структура и объем работы.

Общепринятая структура диссертационной работы состоит из 5 глав, включающих литературный обзор, методологическую часть, главы, посвященные описанию результатов и их обсуждению, теоретическим основам процессов очистки природных и сточных вод ПСМ от ионов металлов и нефти, разработке технических решений по способам производства и применения ПСМ, а также технико-экономическую часть и приложения.

Введение отражает актуальность, цель, основные задачи, положения, выносимые на защиту, характеризуется степенью новизны полученных результатов, теоретическую и практическую значимость работы, апробацию результатов и т.д.

Первая глава посвящена геоэкологической оценке воздействия ЦСО на окружающую среду, а также методам утилизации и переработки целлюлозосодержащих отходов с получением сорбционных материалов.

Во второй главе описаны объекты исследования, методики для определения показателей воды, а также основных адсорбционных характеристик ЦСО, использованные инструментальные методы анализа.

В третьей главе изложены основные результаты работы. Автором систематизированы, проанализированы и изложены результаты исследований, направленных на определение оптимальных условий рационального использования ЦСО для получения ПСМ и границ их применения для очистки вод от нефти, ИМ, а также утилизации отработанных СМ.

В результате проведенных исследований получены ПСМ:

1) ПСМ₁ – химически обработанные ЦСО – 1 %-ным раствором H₂SO₄ в течение 60 минут при температуре 20±5 °С соотношении модификатор к ЦСО 20:1;

2) ПСМ₂ – физико-химически обработанные ЦСО – в потоке высокочастотной емкостной низкотемпературной плазмы пониженного давления (ПОЗК – в среде пропана с бутаном (режим P = 26,6 Па, I_a = 0,6 А, U_a = 1,5 кВ, t = 60 с, Q = 0,06 г/с), ЛО – аргона с воздухом (режим, P = 26,6 Па, I_a = 0,5 А, U_a = 7,5 кВ, t = 60 с, Q = 0,06 г/с);

3) ПСМ₃ – физически обработанные ЦСО – при температуре 150±10 С в течение 30 минут в присутствии кислорода воздуха.

Определены сорбционные характеристики, границы применимости полученных образцов ПСМ при их использовании как для ликвидации разливов нефти с поверхности водных объектов, так и для очистки вод от растворенных компонентов нефти и ионов металлов.

Предложены методы регенерации отработанных ПСМ на основе ЦСО:

- для нефтенасыщенных образцов предложен трехкратный отжим (прилагаемое давление 7 кг/м², время отжима 20-45 с);

- для насыщенных ионами металлов – десорбция раствором HCl с концентрацией 1,2 моль/дм³ при температуре 293 К в течении 60 мин при постоянном перемешивании.

После использования отработанные ПСМ сжигаются в установке с пульсирующим горением. Определен и рассчитан состав золы от сжигания с сорбированными ионами металлов (класс опасности 4), нефтью (класс опасности 3).

Для расчета и рекомендации к внедрению установок для очистки природных и СВ ПСМ необходимы изотерма сорбции, константа адсорбции и требуемая степень очистки. Поэтому в **Четвертой главе** представлены теоретические основы процесса очистки природных и сточных вод ПСМ от ИМ и нефти. Определены закономерности протекания процессов очистки вод образцами ПСМ от нефти, которые происходят за счет физического процесса (адгезии), а от ионов железа, меди, цинка, никеля – ионного обмена.

В **Пятой главе** предложены технические решения по способам производства и применения ПСМ. Исследования по применению ЦСО в качестве ПСМ показали необходимость их модификации с целью удаления механических и физических примесей, увеличения их биостойкости, а также срока эксплуатации. Приведены технологические схемы производства ПСМ₁, ПСМ₂, ПСМ₃, включающие стадии сортировки, модификации и формовки.

Анализ рассмотренных способов получения ПСМ из ЦСО позволил автору определить критерии (максимальная нефтеемкость, эффективность очистки и др.) и граничные условия их применения для ликвидации разливов нефти с поверхности водных объектов в качестве загрузки в болах, матах или патронах, метод утилизации отработанных материалов.

Проведены исследования по применению бонов и матов из ПСМ для локализации и ликвидации разливов нефти в лабораторных условиях, а также испытания на природных водных объектах на территориях нефтедобывающих предприятий Республики Татарстан.

В зависимости от исходного состава сточных вод подбирается тот или иной вид фильтрующей загрузки из ПСМ, комбинации ПСМ и их массовые соотношения.

Степановой С.В. предложены различные варианты технических решений по применению ПСМ в качестве фильтрующей загрузки для очистки сточных вод предприятий Республики Татарстан: для ПАО «Нижекамскнефтехим» - в качестве комбинированной фильтрующей загрузки из ПСМ₁ и ПСМ₃ в конструкции усреднителя; ООО «Гальванические покрытия» - в качестве загрузки из ПСМ₁ в адсорберах с кипящем слоем; АО «КМПО» - ЗМЗ – предложена конструкция фильтра, заполненного ЛО для очистки ливневых сточных вод; ООО НПП «Экоэнергомаш» – замена адсорбента активированного угля – на загрузку из ПСМ₁ и ПСМ₃.

Автором проведена эколого-экономическая оценка предлагаемых технических решений по утилизации ЦСО и применения ПСМ для очистки природных и сточных вод. Сравнение оптовой отпускной цены ПСМ показало экономическую эффективность использования ЦСО.

Вызывает уважение обширный объем экспериментального материала.

Однако при ознакомлении с диссертацией возникли следующие замечания и вопросы:

1. В главе 2 отсутствуют описания методов пробоподготовки и ссылок на методы анализа (ПНДФ, Госты и т.д.) по определению кислотного и эфирного чисел, содержания нефти в воде, удельной поверхности, распределения объемов пор в сорбентах, концентраций металлов и т.д.
2. Толщины пленок нефти при имитации разливов по поверхности (!) воды не определены и выражены в мл нефти/мл (!) воды

3. Статистическая обработка результатов измерений отсутствует.
4. Вызывает сомнения определенная нефтеемкость смешанного листового опада, значительно превышающая нефтеемкость составляющих его отдельных образцов листовенных пород (стр. 68 диссертации).
5. Данные табл. 3.21 противоречат данным, представленным в табл. 3.20
6. Подписи на рис. 3.42-3.45 непонятны по смыслу.
7. Присутствуют странные изобретенные автором термины – экологичность, химически загрязненная канализация и т.д.
8. Отсутствуют условия получения изотерм адсорбции ионов металлов и нефти в статических и динамических режимах.
9. Пояснения по расчету термодинамических параметров, порядков реакций и эффективных констант скоростей недостаточны.
10. Описание технологической схемы получения химически модифицированного ПСМ, приведенное на стр. 144-145, не соответствует рис. 5.1.
11. При описании промышленных испытаний опытных партий ПСМ в виде матов различного заполнения представляется маловероятным, что «...при аварийном попадании в ручей Альметьевского водохранилища нефти в количестве 0,150 г ...» (стр. 238) расчетный ущерб от загрязнения составил 1 млн. 604 тыс. рублей
12. Пункт.3 «Заключения» бессмыслен.
13. При расчете ущербов (стр. 23 автореферата) для аварийных разливов нефти **неуказанного** объема неясно, идет ли речь о **единовременном** ущербе для **водотока** или **водоема**. Постулировано (стр.27 автореферата), что переработка ЦСО позволит освободить порядка **1520** га почв и обеспечит предотвращенный ущерб **29274** (!!!) млн. руб. Возникает вопрос – за счет чего и за какой период???
14. Текст автореферата и диссертации изобилует грамматическими ошибками и досадными неточностями, например:
 - Ссылка на рис. 3.19 (стр. 69 диссертации неверна;
 - Рис. 4.10-4.11 по сути являются таблицами;
 - В табл. 1.2 непонятно, что подытоживает графа «Итого»;

Однако, несмотря на высказанные замечания, складывается общее положительное впечатление о работе, выполненной на достаточно высоком научном и экспериментальном уровне.

Заключение

Диссертационная работа Степановой С.В. на тему «Теория, методы и принципы получения полифункциональных сорбционных материалов на основе целлюлозосодержащих отходов для очистки воды от нефти и ионов металлов» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение проблемы утилизации целлюлозосодержащих отходов с целью получения новых полифункциональных сорбционных материалов для очистки как природных, так и сточных вод, содержащих ионы металлов и растворенные компоненты нефти.

Основные положения работы апробированы на научных конференциях различного уровня и изложены в 42 работах, из них 8 – в журналах, входящих в перечень ведущих рецензируемых научных изданий, 24 – изданиях, индексируемых в международных реферативных базах Scopus, Web of science, Chemical Abstracts, Google Scholar, GeoRef, Agris, трех патентах на изобретение, одной монографии.

Автореферат и публикации соискателя полностью отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа Степановой Светланы Владимировны отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» и Критериям, которым должны отвечать диссертации на соискание ученой степени доктора наук, утвержденным «Порядком присуждения ученых степеней в ПНИПУ», утвержденным ректором ПНИПУ 09 декабря 2021 г.

Соискатель Степанова Светлана Владимировна заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 1.6.21. Геоэкология.

Официальный оппонент:

Заведующая кафедрой «Промышленной экологии» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева», доктор технических наук по специальности 03.02.08 - Экология

Кручинина
Наталья
Евгеньевна
Секретарь
Федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева»

«1» декабря 2023 г.

Ученый секретарь
Уч. Д. И. Менделеева
О. Н. Макаров
2023 г.

Я, Кручинина Наталия Евгеньевна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Степановой Светланы Владимировны, и их дальнейшую обработку.

«1» декабря 2023 г.

Кручинина Наталия Евгеньевна

Организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

Юридический адрес: 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

Телефон: +7 903-162-68-84

Адрес электронной почты: kruchinina.n.e@muctr.ru