

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Степановой Светланы Владимировны

«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»

Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа Степановой С.В., посвященная получению полифункциональных сорбционных материалов из природного органического сырья с заданными свойствами и разработке на их основе технологических решений для удаления ионов металлов, нефти нефтепродуктов из различных сред является своевременной и актуальной.

Научная новизна работы состоит в разработке теоретические и научных основы рационального использования растительных отходов путем направленного их модифицирования химическим, физико-химическими и термическим методами с получением сорбентов с заданными свойствами, что выражается в следующем:

– установлено, что обработка растительных отходов растворами кислот увеличивает эффективность удаления пленок нефти с поверхности водных объектов на 15-30 %, в потоке высокочастотной емкостной низкотемпературной плазмы – на 5 %; при термической обработке отходов при температуре 150 ± 10 °С в присутствии кислорода воздуха – на 15-25 % по сравнению с нативными образцами;

– доказано, что модификация целлюлозосодержащих отходов слабыми растворами кислот способствует увеличению эффективности удаления металлов из воды на 7-27 %, в потоке плазмы – на 5-20 %, униполярного коронного разряда – на 6-12 %, воздействием температуры – на 5-15 %; растворенной нефти не зависимо от метода модификации – на 10 %, по сравнению с нативными образцами;

– установлены механизмы удаления растворенной нефти и ионов металлов из воды;

Достоверность научных результатов и выводов диссертационной работы обеспечивается применением аттестованных методик, стандартных методов исследования и средств измерений, достаточным количеством экспериментальных данных, современными методами исследования, статистическим анализом и интерпретацией полученных результатов с использованием современных методов обработки данных.

Представленные выводы по работе в целом правильно отражают полученные в диссертации результаты исследований и выглядят вполне обоснованными. В работе отсутствуют противоречия с научными представлениями и закономерностями, изложенными в литературе по адсорбции из водных растворов.

Иллюстративный материал дает наглядное представление о проведенных исследованиях. При изложении материала автор приводит ссылки на рисунки и таблицы.

Практическая значимость работы определяется разработанными технологическими решениями по переработке целлюлозосодержащих отходов в полифункциональные сорбционные материалы, используемые для локальной очистки сточных и природных вод от нефти и ионов металлов. Апробирована эффективность применения полученных сорбентов на территории организаций Республики Татарстан для устранения разливов нефти на поверхности водных объектов и на стадии локальной очистки сточных вод. Результаты используются в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров по направлениям «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биохимии» и «Техносферная безопасность».

Анализ структуры диссертации

Диссертационная работа является логически завершенным исследованием, состоящим из введения, пяти глав, списка условных обозначений и сокращений, заключения, списка использованной литературы из 201 наименования работ отечественных и зарубежных авторов и приложений. Работа изложена на 268 страницах машинописного текста, содержит 104 рисунка и 82 таблицы.

Анализ содержания диссертации

Во введении обоснована актуальность и основные направления исследования, сформулированы цель, задачи, научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы, положения, выносимые на защиту, а также апробация результатов исследований.

В первой главе диссертации представлен анализ проблем утилизации целлюлозосодержащих отходов, их влияние на окружающую среду. Подробно рассматриваются вопросы получения и применения таких материалов в качестве сорбционных материалов, а также методы их модифицирования: химические, плазменные, сверхвысокочастотным излучением, биологические и комбинированные. Отмечается, что комбинированные методы прошли только лабораторные исследования и не до конца апробированы, что не позволяет их применять в практике водоочистки.

Делается вывод о том, что большинство сорбционных материалов являются избирательными по отношению различным группам поллютантов, что делает их узко профилированными и ограничивает возможность широкого применения.

Замечание по главе 1: на с. 37, 38 приводится повтор цели и задач исследований, изложенных во введении.

Во второй главе приводятся материалы и методы, использованные в исследованиях. Приводятся методики и рассматриваются характеристики объектов исследования: насыпная плотность, плавучесть, влажность, водопоглощение, нефтеемкость, а также ИК-спектральный анализ. Описаны процессы химической, термической модификации, физико-химической, в том числе в потоке высокочастотной емкостной низкотемпературной плазмы пониженного давления, в поле униполярного коронного разряда.

Описаны методики определения сорбционной емкости в статических и динамических условиях.

Несомненным достоинством работы является то, что отдельно рассмотрены вопросы регенерации и утилизации отработанных сорбционных материалов. В частности, изучены методы механического отжима, десорбции растворами серной и соляной кислот.

Третья глава посвящена исследованию процессов получения полифункциональных материалов с использованием различных способов модификации для очистки воды от нефти и нефтепродуктов.

Определена эффективность удаления пленки нефти с поверхности воды на полученных образцах сорбентов.

Делается вывод о том, что оптимальным химическим модификатором является 1 % раствор серной кислоты с соотношением целлюлозосодержащие отходы: модификатор, равным 1:20, время обработки 60 минут при температуре $20 \pm 0,5$ °C. При этом обработка приводит к потере (15-30) % массы сырья.

Определены оптимальные режимы плазменной обработки, позволяющие достигать максимальной нефтеемкости у образцов. Эффективность удаления нефти с поверхности воды составила порядка (97-99) %, что на (4-9) % превышает показатели нативных материалов. Отмечено, что присутствие в плазмообразующем газе воздуха приводит к приданию гидрофильных свойств материалу.

Автором получены оптимальные параметры термической модификации сырья, при которых сорбент удаляет нефтяные пятна с поверхности воды с эффективностью от 95,8 % до 99,9 %.

Обработка 1 % раствором серной кислоты целлюлозосодержащих отходов способна повысить эффективность удаления ионов металлов из раствора в 1,5-2,0 раза по сравнению с нативными материалами.

Плазменная обработка также способствует увеличению эффективности очистки воды от ионов металлов, однако значительно в меньшей степени: на 10-20 %.

Наименьший эффект зафиксирован для обработки образцов униполярным коронным разрядом, при котором адсорбционная емкость оказалась в 10 раз ниже по сравнению с другими методами модификации, и вероятнее всего, по этой причине не может быть рекомендована к практическому использованию.

В диссертационной работе большое внимание уделено вопросам регенерации сорбционных материалов и их последующей утилизации. В частности, автор выявил, что нативный листовый опад нецелесообразно подвергать регенерации. Изучение утилизации сорбционных материалов осуществлялось в установке пульсирующим горением.

Замечания по главе 3:

– имеются разночтения по времени выдержки материалов при термообработке: на с. 90 указано 20 минут, а в таблицах 3.19 и 3.25 – 30 минут.

– для графиков на рисунках 3.40 и 3.41 не дается анализ, в то время как представляет интерес, почему для одних и тех же материалов ход кривых имеет существенно разный характер.

В четвертой главе приводятся теоретические основы процессов очистки воды на полученных сорбционных материалах.

Полученные в статических условиях кривые сорбции автором проанализированы на соответствие классическим теориям сорбции, определены константы процессов, в результате чего определено, что все типы изотерм сорбции относятся к IV типу.

Изучение параметров кинетики сорбции металлов из водных растворов позволило автору сделать вывод о том, что она описывается моделью псевдovторого порядка, при этом разделить вклад диффузии и химической адсорбции для всех материалов достаточно сложно. Лимитирующей стадией при сорбции ионов металлов является ионный обмен, а при удалении пленки нефти – адгезия.

В пятой главе представлены технические решения по способам производства и применения полученных сорбционных материалов. Автором проработаны технологии получения сорбентов при использовании изученных способов модификации природного сырья.

Проведены испытания по применению полученных материалов в качестве загрузки в виде матов для ликвидации разливов нефти и фильтрующей загрузки при очистке производственных сточных вод. Предложенные схемы приняты к внедрению на предприятиях ПАО «Нижекамскнефтехим», филиале АО «КМПО» - ЗМЗ, ООО «Гальванические покрытия», ООО «НПО «Экоэнергомаш». Автором достаточно подробно излагается технико-экономическое обоснование реализации данных технологий.

Замечание по главе 5: при указании цен желательно давать ссылку на год, для которого приводятся значения.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы по работе. Выводы диссертации соответствуют поставленным задачам и полученным в работе результатам, содержательны и имеют научную ценность.

В приложении представлен расчет размера вреда, причиненного водным объектам и почвам. Представлены акты промышленных испытаний полученных сорбентов в производственных условиях на разных предприятиях республики Татарстан.

Результаты диссертационной работы апробированы на всероссийских и международных конференциях, а также представлены в 24 статьях, индексируемых в международных базах. Несомненным достоинством работы является наличие 3 патентов РФ на изобретение и монографии.

В целом диссертационную работу Степановой Светланы Владимировны отличает многообразие проведенных исследований и высокий уровень выполнения.

Автореферат и публикации автора достаточно полно отражают содержание рассматриваемой диссертации.

В целом диссертация и автореферат написаны грамотно и хорошим научным языком, однако имеются некоторые замечания:

1. В работе имеется ряд неточностей в оформлении, в частности:
 - на с. 15 в таблице 1.1 и на с. 40 в таблице 2.2 приводятся данные с разной точностью;
 - объекты исследования сформулированы на с. 39, а предмет исследования – на с. 44;
 - на с. 60 и 62 не подписаны таблицы;
 - на с. 66 интервал достоверности указан только для одного параметра;
 - на рисунке 4.1 ось абсцисс обозначена с излишней точностью до сотых;

– на рисунке 5.1 (с. 144) не указаны обозначения позиций 8 и 9 оборудования.

2. Не ясно, как получены данные по образующемуся листовому опаду, представленные в таблице 1.3.

3. Исследования в динамических условиях проводились до момента «проскока» загрязнений через фильтр, а не до момента наступления динамического равновесия. При этом сорбционный материал обрабатывает не полностью и его полная динамическая емкость не определялась, что важно для практического внедрения.

4. Почему не были выбраны в качестве регенерационных агентов растворы солей натрия или калия, которые часто применяются на практике, а только растворы кислот?

5. При анализе эффективности очистки воды автор делает привязку к величине ПДК (с. 100 диссертации), в то время как полученные данные сами по себе имеют научную ценность и могут быть рассмотрены независимо от нормативных документов. Это же относится и к п. 3.3.4, где акцент смещен не на научную составляющую исследований, а к расчету класса опасности отхода, что имеет больше прикладное значение.

6. На с. 172 диссертации указано, что предлагается замена смесителей на адсорберы с кипящим слоем. Не ясно, во первых, как разные по назначению аппараты могут быть взаимозаменяемыми, а во-вторых, процесс кипящего слоя автором не изучался, поэтому требует дополнительных исследований перед внедрением.

Высказанные замечания не являются принципиальными и не влияют на общую положительную оценку диссертации.

Заключение

Диссертационная работа «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 изложены научно обоснованные технические и технологические решения по утилизации целлюлозосодержащих отходов и получению из них полифункциональных сорбционных материалов для очистки вод от ионов металлов и нефти, что имеет существенное значение в решении проблемы минимизации негативного антропогенного воздействия на окружающую среду.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.6.21 «Геоэкология» (отрасль наук – технические) по пунктам: 6. «Разработка научных основ рационального использования и охраны водных, воздушных, земельных, биологических, рекреационных, минеральных и энергетических ресурсов Земли»; и 17 «Ресурсосбережение, санация и рекультивация земель, утилизация отходов производства и потребления, в том числе возникающих в результате добычи, обогащения и переработки полезных ископаемых, строительной, хозяйственной деятельности и эксплуатации ЖКХ. Геоэкологическое обоснование безопасного размещения, хранения и захоронения токсичных, радиоактивных и других отходов».

Диссертация отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ 842 от 24.09.2013 г. и Критериям, которым должны отвечать диссертации на соискание ученых степеней, утвержденным «Порядком присуждения степеней в ПНИПУ», утв. Ректором ПНИПУ от 09 декабря 2021 г., а ее автор – Степанова Светлана Владимировна – заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 1.6.21. «Геоэкология».

Доктор технических наук, доцент

Специальность: 25.00.27 – Гидрология суши, водные ресурсы, гидрохимия
Заведующий кафедрой «Химическая техника и инженерная экология»,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Алтайский государственный технический университет
им. И.И. Ползунова»

04.12.2023

Сомин Владимир Александрович

Почтовый адрес: 656038, Алтайский край, г. Барнаул,
проспект Ленина, д. 46; e-mail: vladimir_somin@mail.ru.
Web-сайт: www.altstu.ru/; телефон: (3852) 290-706, (3852) 290-710.

Я, Сомин Владимир Александрович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Степановой Светланы Владимировны, и их дальнейшую обработку.

«4» декабря 2023 г.

Сомин Владимир Александрович

Подпись В.А. Сомина :

Проректор по научной
инновационной работе



Беушев Александр Анатольевич