

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«Пермский национальный исследовательский политехнический
университет»**

Заключение диссертационного совета Д ПНИПУ.05.12
по диссертации Степановой Светланы Владимировны
на соискание ученой степени
доктора технических наук

Диссертация «Теория, методы и принципы получения полифункциональных сорбционных материалов на основе целлюлозосодержащих отходов для очистки воды от нефти и ионов металлов» по специальности 1.6.21. Геоэкология принята к защите «19» октября 2023 г. (протокол заседания № 18) диссертационным советом Д ПНИПУ.05.12, созданным по приказу ректора Пермского национального исследовательского политехнического университета от «28» мая 2018 г. № 46-О в рамках реализации предоставленных ПНИПУ прав, предусмотренных абзацами вторым - четвертым пункта 3.1 статьи 4 Федерального закона от 23 августа 1996 г. N 127-ФЗ «О науке и государственной научно-технической политике» на основании распоряжения Правительства Российской Федерации от 23 августа 2017 г. N 1792-р.

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный консультант – Шайхиев Ильдар Гильманович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Инженерная экология» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Официальные оппоненты:

Кручинина Наталия Евгеньевна, доктор технических наук, специальность 03.00.16 – Экология, профессор, заведующий кафедрой «Промышленная экология», федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»;

Арефьева Ольга Дмитриевна, доктор химических наук, специальность 1.5.15. Экология (химические науки), доцент, профессор департамента нефтегазовых технологий и нефтехимии, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный федеральный университет»;

Сомин Владимир Александрович, доктор технических наук, специальность 25.00.27 – Гидрология суши, водные ресурсы, гидрохимия, доцент, заведующий

кафедрой «Химическая техника и инженерная экология», федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, дали положительные отзывы диссертации.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Саратов. Отзыв ведущей организации утвержден проректором по науке и инновациям ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», доктором химических наук, профессором Остроумовым Игорем Геннадьевичем, заслушан на заседании кафедры «Экология и техносферная безопасность» Института урбанистики, архитектуры и строительства ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.» и подписан заведующим данной кафедры, доктором биологических наук, профессором, Тихомировой Еленой Ивановной, профессором, доктором технических наук, профессором, Атамановой Ольгой Викторовной, профессором, доктором химических наук, профессором, Ольшанской Любовью Николаевной. В отзыве указано, что диссертационная работа Степановой Светланы Владимировны отвечает требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., и Критериям, которым должны отвечать диссертации на соискание ученой степени доктора наук, утвержденным «Порядком присуждения ученых степеней в ПНИПУ», утвержденным ректором ПНИПУ от 09 декабря 2021 г., а соискатель Степанова Светлана Владимировна заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 1.6.21. Геоэкология.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован их научными достижениями в области утилизации отходов для производства реагентов и сорбентов для очистки вод, которые по предметной области соответствуют направлению диссертационного исследования соискателя; наличием достаточной квалификации для оценки научной и практической значимости, обоснованности и достоверности полученных выводов.

По теме диссертации опубликовано 42 научных труда, 28 из которых являются статьями в журналах, включенных в перечень ведущих рецензируемых научных изданий, из них 24 работы – в изданиях, индексируемых в международных реферативных базах Web of Science, Scopus, Chemical Abstracts, трех патентах на изобретение Российской Федерации, одной монографии.

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем научных трудах. Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Galblaub, O.A. Oil spill cleanup of water surface by plant-based sorbents:

Russian practices / O.A. Galblaub, I.G. Shaykhiev, S.V. Stepanova, G.R. Timirbaeva // Process Safety and Environmental Protection: Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part B. – 2016. – vol. 101. – C. 88-92. (0,31 п.л./авт. 0,21 п.л.)

В статье анализируется передовой опыт российских исследователей в области очистки водной поверхности от нефти и нефтепродуктов альтернативными сорбентами. Обсуждаются различные способы модификации (термообработка, химическая модификация и др.) вышеперечисленных сорбентов, направленные на повышение нефтепоглощающей способности и гидрофобных свойств. Показано, что данные сорбенты обладают необходимым потенциалом для ликвидации разливов нефти.

2. Fazullin, D.D. The use of leaves of different tree species as a sorption material for extraction of heavy metal ions from aqueous media / D.D. Fazullin, D.A. Kharlyamov, G.V. Mavrin, A.A. Alekseeva, S.V. Stepanova, I.G. Shaikhiev, A.S. Shaimardanova // International Journal of Pharmacy and Technology. – 2016. – V. 8, No 2. – pp. 14375-14391. (1,06 п.л./авт. 0,71 п.л.)

В обзорной статье обобщены литературные данные по использованию листьев деревьев в качестве сорбционных материалов для удаления ионов тяжелых металлов из водных сред. Показано, что сорбционные характеристики листьев деревьев и степень удаление ионов металлов зависит как от условий адсорбции, так и от вида пород деревьев.

3. Shaimardanova A.Sh. Influence of the Corona Discharge Parameters on the Sorption Properties of Birch Litter with Respect to Iron Ions / A.Sh. Shaimardanova, I.G. Shaikhiev, M.F. Galikhanov, S.V. Stepanova, I.R. Nizameev, A.A. Guzhova // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2017. – Vol. 53, No. 5. – pp. 501–507 (0,44 п.л./авт. 0,29 п.л.)

Показано, что обработка коронным разрядом увеличивает сорбционную емкость берескового опада по отношению к ионам железа. Определены параметры коронного разряда (напряжение и время поляризации), при которых достигается максимальная сорбционная способность листьев берескы. Рассчитаны термодинамические параметры процесса.

4. Alekseeva, A.A. Effect of Plasma Surface Modification of Mixed Leaf Litter on the Mechanism of Oil Film Removal from Water Bodies / A.A. Alekseeva, S.V. Stepanova // Russian Journal of General Chemistry. – 2019. – Vol. 89, No. 13. – pp. 2763–2768 (0,38 п.л./авт. 0,25 п.л.)

Изучалось влияние плазменной модификации поверхности смешанного листового опада на механизм удаления нефти с водной поверхности. Установлено, что изотерма сорбции плазменно-модифицированного смешанного листового опада описывается уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха с высокой степенью достоверности. Кинетическое исследование показало диффузионно-кинетический режим сорбции. Модификация предлагаемого материала в плазменном потоке

образует на поверхности заряженные частицы, тем самым обеспечивая специфическую адсорбцию и наличие электростатических (кулоновских) сил.

5. Применение листового опада в качестве основы сорбционного материала при ликвидации аварийных разливов нефти с поверхности воды: монография / А.А. Алексеева, С.В. Степанова. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2019. – 132 с. (8,26 п.л./авт. 5,5 п.л.)

Научно обоснована и экспериментально подтверждена возможность очистки поверхности воды от нефтяных разливов с применением в качестве сорбционных материалов из листового опада. Впервые выполнено исследование закономерностей сорбции нефти березовым, тополиным и смешанным листовыми опадами. Определено, что адсорбция протекает неравномерно в смешанном диффузионно-кинетическом режиме. Выявлены возможные способы увеличения сорбционной емкости образцов путем обработки растворами H_2SO_4 , HCl , CH_3COOH , в потоке высокочастотной (низкотемпературной) плазмы пониженного давления. Разработан способ получения нового сорбционного материала на основе листового опада.

6. S.V. Stepanova, S.Yu. Garmonov, G.I. Pavlov, U.A. Kazakova Thermal utilization of spent sorptive material from phythogenic waste IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, Volume 815, Innovative technologies for environmental protection in the modern world 18 March 2021, Kazan, Russian Federation Citation S V Stepanova et al 2021 IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 815 012001S Published under licence by IOP Publishing Ltd DOI: 10.1088/1755-1315/815/1/012001 (0,31 п.л./авт. 0,21 п.л.)

Для термической утилизации отработанных сорбционных материалов на основе отходов растительного происхождения предлагается установка пульсирующего горения. Температура горения определялась по методу дифференциальной сканирующей калориметрии. На основе элементного анализа рассчитан класс опасности (3) образующейся золы.

7. S.V. Stepanova, A.A. Alekseeva, L.Y. Khafizova / Studies on the Sorption Mechanism of Removing Nickel Ions from Model Waters by Cereal Grain Husks / International science and technology conference «Earth science». IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2021. – vol. 720. - No 012038. DOI:10.1088/1755-1315/720/1/012038 (0,31 п.л./авт. 0,21 п.л.)

В исследовании показана возможность использования шелухи злаковых культур (ячменя, пшеницы и овса) в качестве сорбционного материала для удаления ионов Ni^{2+} . В статье показано, что адсорбционная емкость при исходной концентрации ионов Ni^{2+} 17 ммоль/дм³ достигает 1,1 ммоль/г, а при концентрации 68 ммоль/дм³ достигает 1,4 ммоль/г.

8. Sverguzova, S.V. Technology development of producing adsorption material from cereal crops waste for accidental oil spill response / S.V. Sverguzova, S.V. Stepanova, L.Y. Khafizova, I.G. Shaikhiev // IOP Conference Series: Earth and environmental science . –

Исследовалась возможность использования листового опада различных пород деревьев (*Betula pendula*, *Litter mixed foliage*, *Quercus robur*) в качестве сорбционного материала по отношению к ионам Fe^{2+} и Fe^{3+} . Процесс сорбции проводился в несколько этапов до полного насыщения сорбционного материала ионами железа. С целью восстановления сорбционных свойств листового опада и достижения полной десорбции ионов железа производилась кислотная регенерация насыщенного поллютантом сорбента. Экспериментально установлено, что соляная кислота в разбавлении 1:8 является оптимальным элюентом. В ходе исследования выявлено, что сорбционный материал целесообразно использовать однократно, поскольку эффективность последующей регенерации не превышает 40 %.

9. Кондаленко, О.А. Ликвидация разливов нефти сорбционным методом с применением новых материалов / О.А. Кондаленко, С.М. Трушков, В.А. Доможиров, С.В. Степанова // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 10. – С. 159-160 (0,19 п.л./авт. 0,13 п.л.)

Исследованы сорбционные свойства отходов от переработки сельскохозяйственных культур (пшеницы, ячменя, льна). Определена максимальная нефтеемкость. Изучена возможность изменения свойств растительных отходов путем обработки растворами кислот.

10. Доможиров В.В. Исследование удаления нефтяных пленок с водной поверхности плазмообработанными отходами злаковых культур. 1. Лузгой овса / В.В. Доможиров, С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета –2011. – № 12. – С. 110-118 (0,56 п.л./авт. 0,38 п.л.)

Исследовано удаление нефти девонского отложения с водной поверхности с использованием лузги овса, обработанной в потоке высокочастотной плазмы пониженного давления. Найдены оптимальные параметры плазмообработки, приводящие к увеличению гидрофобности и олеофильности сорбционного материала.

11. Трушков, С.М. Исследование удаления нефтяных пленок с водной поверхности плазмообработанными отходами злаковых культур. 2. Лузгой пшеницы / С.М. Трушков, С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. –2011. – № 13. –С. 129-136 (0,44 п.л./авт. 0,29 п.л.)

Исследовано удаление нефти девонских отложений с водной поверхности с использованием лузги пшеницы, обработанной в потоке высокочастотной плазмы пониженного давления. Найдены оптимальные параметры плазмообработки, приводящие к увеличению гидрофобности и олеофильности сорбционного материала.

12. Кондаленко, О.А. Исследование удаления нефтяных пленок с водной поверхности плазмообработанными отходами злаковых культур. 3. Лузгой ячменя / О.А. Кондаленко, С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. - № 15. -С. 244-251 (0,44 п.л./авт. 0,29 п.л.)

Исследованы сорбционные свойства отходов от переработки сельскохозяйственных культур (ячменя). Определена максимальная нефтеемкость. Изучена возможность придания сорбционным материалам гидрофобных свойств путем обработки образцов в потоке плазмы высокочастотного разряда.

На диссертацию и автореферат поступило 10 отзывов, все отзывы положительные: отзыв Ашихминой Тамары Яковлевны, доктора технических наук, профессора, главного научного сотрудника лаборатории биомониторинга Института химии и экологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Вятский государственный университет»; отзыв Политаевой Натальи Анатольевны, доктора технических наук, профессора, профессора Высшей школы гидротехнического и энергетического строительства федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»; отзыв Стрелкова Александра Кузьмича, доктора технических наук, профессора, заведующего кафедрой «Водоснабжения и водоотведения» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет»; отзыв Гордиенко Павла Сергеевича, доктора технических наук, заведующего лабораторией защитных покрытий и морской коррозии федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской Академии наук; отзыв Сапроновой Жанны Ануаровны, доктора технических наук, доцента, заведующего кафедрой промышленной экологии и Свергузовой Светланы Васильевны, доктора технических наук, профессора, профессора кафедры «Промышленной экологии» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Белгородский Государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»; отзыв Желтобрюхова Владимира Федоровича, доктора технических наук, профессора, заведующего кафедрой «Промышленной экологии и безопасности жизнедеятельности», и Кудашева Сергея Владимировича, доктора химических наук, доцента, профессора кафедры «Промышленной экологии и безопасности жизнедеятельности» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный технический университет»; отзыв Николаевой Ларисы Андреевны, доктора технических наук, профессора, заведующего кафедрой «Инженерная экология и безопасность труда» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский государственный энергетический университет»; отзыв Шагидуллина Рифгата Роальдовича, доктора химических наук, директора Института проблем экологии и недропользования Академии наук Республики Татарстан (обособленного подразделения Государственного научного бюджетного учреждения «Академии наук Республики Татарстан»); отзыв Тунаковой Юлии Алексеевны, доктора химических

наук, профессора, заведующего кафедрой «Общая химия и экология» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева - КАИ»; отзыв Сафарова Альберта Хамитовича, доктора технических наук, доцента, профессора кафедры «Прикладная экология» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

В отзывах дана положительная оценка научного уровня, теоретической и практической значимости диссертации Степановой Светланы Владимировны. Отмечено, что ее диссертация отвечает требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ, утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., и критериям, которым должны соответствовать диссертации на соискание ученой степени доктора наук, установленным «Порядком о присуждении ученых степеней в ПНИПУ», утвержденным ректором ПНИПУ от 9 декабря 2021 г., а Степанова Светлана Владимировны заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 1.6.21 Геоэкология.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

изучены состав и свойства целлюлозосодержащих сельскохозяйственных отходов (плодовые оболочки злаковых культур) и листового опада и их воздействие на геосферные оболочки Земли;

выявлены основные закономерности процессов получения полифункциональных сорбционных материалов на основе целлюлозосодержащих отходов и их применения для очистки природных и сточных вод от эмульгированных и растворенных нефтепродуктов, ионов железа, меди, цинка, никеля.

установлены механизмы извлечения нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов полученными сорбционными материалами;

доказана перспективность предлагаемых способов рационального использования целлюлозосодержащих отходов в качестве новых полифункциональных сорбционных материалов для защиты объектов гидросфера от загрязнения нефтепродуктами и ионами тяжелых металлов;

разработаны технические решения по утилизации целлюлозосодержащих отходов с получением полифункциональных сорбционных материалов, обеспечивающие снижение геоэкологической нагрузки,

обоснованы критерии и граничные условия применения полифункциональных сорбционных материалов для ликвидации разливов нефти с водной поверхности и для очистки сточных вод;

Теоретическая значимость исследования заключается в:

обосновании методов и принципов утилизации целлюлозосодержащих отходов

путем их направленного модифицирования реагентными, плазмохимическими и термическими методами с получением полифункциональных сорбционных материалов с заданными свойствами;

представленных автором закономерностях процессов получения и применения полифункциональных сорбционных материалов на основе целлюлозосодержащих отходов для очистки вод от нефти и ионов металлов;

определены критерии (максимальная адсорбционная емкость по отношению к нефти и ионам металлов, константы равновесия адсорбции, эффективность очистки, насыпная плотность) и граничные условия применимости полифункциональных сорбционных материалов для очистки природных и сточных вод.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны основные технические, технологические и экологические критерии рационального использования целлюлозосодержащих отходов, производства и применения различных технологий производства полифункциональных сорбционных материалов с заданными свойствами, позволяющие получить: загрузку из полифункциональных сорбционных материалов для матов, бонов, патронов, используемых при ликвидации разливов нефти на поверхности воды; фильтрующей загрузки на стадии локальной очистки сточных вод от ионов металлов и растворенных компонентов нефти;

определены критерии (пределы) применимости полифункциональных сорбционных материалов и перспективы практического использования для устраниния разливов нефти на поверхности водных объектов: НГДУ «Азнакаевскнефть» ОАО «Татнефть» (2013 г.), ЗАО «Предприятие Кара Алтын» (2012 г.), ООО «Карбон-нефтесервис» (2015 г.), ООО «ТатНефтеСервис» (2015 г.); а также в качестве фильтрующих загрузок на стадии локальной очистки сточных на предприятиях Республики Татарстан: филиала АО «Казанское моторостроительное производственное объединение» - Зеленодольский машиностроительный завод (2016 г.), ПАО «Нижнекамскнефтехим» (2020 г.), ООО «Гальванические покрытия» (2020 г.).

результаты диссертационной работы внедрены на ООО НПО «Экоэнергомаш» (г. Казань) в 2021 г., для очистки сточных вод используется фильтр с комбинированной загрузкой из кислото- и термомодифицированных целлюлозосодержащих отходов;

представлены предложения и рекомендации по применению разработанных промышленных технологий получения полифункциональных сорбционных материалов из целлюлозосодержащих отходов при организации производства адсорбентов для предприятий водоочистки, предприятий нефтехимической и химической промышленности, организаций по производству сорбирующих изделий для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов;

на основе полученных результатов исследования получены патенты № 2595654

РФ «Способ получения сорбента для удаления нефти и нефтепродуктов с поверхности воды», № 22736497 РФ «Способ очистки сточных вод», № 2787093 РФ «Способ очистки поверхности воды от нефтяного загрязнения (варианты)».

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальные работы проводились в аттестованных лабораториях на оборудовании, имеющем сертификаты, удостоверяющие их соответствие российским стандартам, с использованием современных стандартных и оригинальных методик, приборов и технических средств, с учетом статистически достоверного повторения экспериментов и отсутствием противоречий с основными физико-химическими и материаловедческими правилами и закономерностями;

Личный вклад соискателя состоит в постановке цели и задач исследования, разработке методик эксперимента, проведении и интерпретации результатов экспериментов, формулировании научных положений и выводов, написании и подготовке к публикациям научных трудов, посвященных теме исследования.

Диссертационный совет пришел к выводам о том, что:

1) диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, и Порядком присуждения ученых степеней в ПНИПУ, утвержденным приказом ректора ПНИПУ от 09 декабря 2021 г. № 1-О: в работе изложены научно обоснованные технологические решения проблемы утилизации целлюлозосодержащих отходов, связанные с разработкой технологий получения новых полифункциональных сорбционных материалов из целлюлозосодержащих отходов для очистки как природных, так и сточных вод, содержащих ионы металлов и нефтепродукты.

2) диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, соответствующую своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует пп. 6, 17, 24 паспорта специальности 1.6.21 Геоэкология, так как включает разработку научных основ рационального использования целлюлозосодержащих отходов, определения критериев и границ их применимости, разработки технологических решений по их утилизации в полифункциональные сорбционные материалы, используемые для очистки природных вод при ликвидации разливов нефти и сточных вод от ионов металлов и растворимых нефтепродуктов.

На заседании «21» декабря 2023 г. диссертационный совет Д ПНИПУ.05.12 принял решение присудить Степановой Светлане Владимировне ученую степень доктора технических наук (протокол заседания № 21 от 21 декабря 2023 г.).

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 6 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 8 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за присуждение ученой степени – 16, против присуждения ученой степени – 1, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель диссертационного совета Д ПНИПУ.05.12

доктор технических наук, профессор

 Рудакова Л.В.

Ученый секретарь диссертационного со

12

кандидат технических наук, доцент
«22» декабря 2023 г.

 Калинина Е.В.

