

ОТЗЫВ

официального оппонента Шайхиева Ильдара Гильмановича
на диссертационную работу
Красновских Марины Павловны
на тему **«Разработка термических способов утилизации кремнийсодержащих полимерных отходов с получением новых продуктов»**, представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии)

Представленная на оппонирование диссертационная работа Красновских М.П. состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы и приложений. Работа изложена на 140 страницах машинописного текста, включающих приложения, содержит 37 рисунков и 8 таблиц, список литературы включает 131 наименование работ отечественных и зарубежных авторов.

Актуальность диссертационного исследования Красновских М.П. определяется тем, что в нем исследовались способы рекуперации кремнийсодержащих полимерных отходов, которые имеют огромный срок разложения в объектах природной окружающей среды и негативно воздействуют на биоту, с получением новых продуктов.

Научное исследование имеет научную новизну и практическую значимость.

Научная новизна диссертации заключается в разработке термических способов утилизации кремнийсодержащих эластомеров, потерявших потребительские свойства с получением новых продуктов. Автором выявлены механизмы и закономерности процессов термического обезвреживания кремнийсодержащих полимерных отходов, определен химический состав и физико-химические свойства продуктов их термической деструкции. Оригинальным является предложение автора использование продуктов термического разложения отработанных автомобильных покрышек в качестве

битумоподобных продуктов для дальнейшего применения в соответствующих отраслях народного хозяйства. Кроме того, диссертант разработал способ получения ячеистого строительного материала на основе золы, образующейся при сжигании полимерных кремнийсодержащих отходов.

Практическая значимость диссертационного исследования Красновских М.П. заключается в изучении возможности использования продуктов термического разложения полимерных отходов в качестве компонентов силикатных ячеистых материалов и в качестве битумоподобных продуктов

Обоснованность научных положений и достоверность результатов обусловлена применением адекватного научной практике исследовательского и аналитического аппарата, а также практической реализацией полученных результатов на реальном производстве. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений и обеспечивается применением современных инструментальных методов анализа и приборных комплексов.

Количество и полнота публикаций соответствует предъявляемым требованиям. Основные научные результаты диссертации опубликованы в рецензируемых научных изданиях.

Диссертация написана в классическом стиле. *В первой главе* дан аналитический обзор по теме диссертационного исследования. Автором, в частности, освещены литературные сведения по особенностям строения отработанных силоксановых эластомеров. Также подробно рассмотрены термические методы обезвреживания различных отходов. Отдельную подглаву диссертант посвятил термическим способам переработки кремнийсодержащих полимерных материалов и отходов производства и потребления. Заканчивается глава выводами, в которых Красновских М.П. определяет цели и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе приводятся сведения об объектах исследования, в качестве которых применялись отработанные изделия из силоксановых каучуков и отработанные автомобильные покрышки, содержащие в своем

составе, в частности, так называемую «белую сажу» - высокодисперсный оксид кремния. Также приведены данные о методах исследований, применяемых в диссертационной работе. Автором использовались такие современные методы исследований как дифференциальный термический анализ и термогравиметрия, масс-спектрометрия, сканирующая электронная микроскопия, дифрактометрия (рентгенофазовый анализ) и инфракрасная спектроскопия.

Третья глава диссертации посвящена обсуждению полученных результатов. Первоначально диссертантом исследуются данные термогравиметрии и калориметрии типичной силиконовой эластомерной композиции, а также плодовых оболочек зерен риса, которые, как известно, содержат в своем составе соединения кремния. Выявлено, что при сжигании в атмосфере воздуха 1 килограмма отходов силоксановой эластомерной композиции выделяется 2,9 МДж энергии, 1 килограмма плодовых оболочек зерен риса – 10,9 Мдж. Автором подробно анализируются кривые дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии указанных выше образцов кремнийсодержащих образцов. Методом рентгеновской дифрактометрии установлено, что основным продуктом разложения силоксановых эластомеров и продуктов переработки зерен риса является аморфный диоксид кремния.

В дальнейшем, полученные при сжигании кремнийсодержащих полимерных материалов неорганические остатки использовались для изготовления материалов ячеистой структуры путем смешивания с 14,5 М раствором NaOH, последующей сушки и прокаливанию при 780 °С. Указывается, что полученные материалы могут найти применение для изготовления теплоизоляционных вспененных композиций в строительной индустрии.

Красновских М.П. на основе полученных данных разработана технологическая блок-схема переработки кремнийсодержащих полимерных отходов с получением ячеистого силикатного гранулята.

Заканчивается третья глава сделанными выводами.

В *четвертой главе* диссертации рассматриваются вопросы переработки полимерных материалов, содержащих SiO_2 в качестве инертного наполнителя. В качестве таковых отходов использовались отработанные автомобильные покрышки. Первоначально диссертантом исследовался процесс пиролиза последних, как в атмосфере воздуха, так и в инертной среде аргона. Автором подробно описываются процессы, протекающие при различных температурах. Установлено, что в процессе пиролиза в инертной среде, за счет процессов деструкции серо- и азотсодержащих соединений продуктов трансформации ингредиентов эластомерных композиций (ускорители вулканизации, замедлители подвулканизации, противостарители и др.), образуются низкомолекулярные соединения, обладающие высокой токсичностью. Автором идентифицированы метил- и этилмеркаптаны, а также цианистоводородная кислота и циан. В кислородсодержащей среде, в газообразных продуктах пиролиза отработанных покрышек, основными продуктами являются диоксид серы, оксиды азота, летучие углеводороды и низшие альдегиды. Однако, диссертантом делается вывод о нецелесообразности процесса пиролиза и предлагается рассмотреть другие способы переработки отработанных покрышек.

К таковым относится, в частности, крекинг. В результате крекинга резиновой крошки образуется битумоподобный продукт. В последнем методом ИК-спектроскопии зафиксировано увеличение ненасыщенных связей $\text{C}=\text{C}$ и снижение количества связей $\text{C}-\text{H}$. Кроме того, наблюдается снижение молекулярных масс компонентов полученных битумоподобных продуктов крекинга отработанных автомобильных покрышек. Последние использовались в качестве компонентов для получения асфальтобетонных смесей путем добавки в дорожные битумы.

Автором диссертации предлагается технологическая блок-схема производства битумоподобных продуктов из отработанных автомобильных покрышек. Также проведен сравнительный анализ методов утилизации названных отходов потребления и проанализированы степени возможного

снижения экологической нагрузки при внедрении исследованных процессов в промышленное производство. Глава заканчивается выводами.

В заключении представлены основные результаты и выводы по диссертационной работе.

В приложениях представлены: акт об использовании результатов диссертационного исследования для производства пеностекла и об использовании в учебном процессе для подготовки бакалавров на кафедре НХХТ и ТБ ПГНИУ.

Ошибки и замечания по диссертационной работе, которые обнаружены и возникли в процессе ознакомления с диссертацией:

1. Основной объем диссертации занимают слишком подробный аналитический обзор (58 страниц) и 2 глава, в то время как две главы по обсуждению результатов занимают 40 страниц.
2. В диссертации встречаются неудачные термины и слэнги химических соединений, а также неправильные названия методов исследования. Так, в тексте диссертации встречаются термины «свалка» вместо «полигон отходов», «кремнезем» вместо «диоксид кремния», «углекислый газ» вместо «диоксид углерода» и другие. Также указывается метод исследования «масс-спектрокопия», на самом деле этот метод носит названия «масс-спектрометрия». В тексте диссертации часто упоминается устаревший термин «резина». В последние десятилетия в научной литературе последний заменен на «эластомерная композиция».
3. В главе 3.2 приводятся данные по термическому разложению плодовых оболочек зерен риса и кремнийорганических полимеров при температуре 780 °С, однако выбор данной температуры не обоснован. Снижение массы образцов по данным графиков термогравиметрии происходит во всех случаях при температурах не выше 600 °С.
4. В той же главе 3.2 остатки от сжигания кремнийсодержащих природных и синтетических полимеров использовались для изготовления материалов ячеистой структуры. Однако, кроме фотографии поверхности и данных по

плотности никаких данных по техническим и технологическим параметрам полученных материалов не приведены. Нет также данных по сравнению с аналогичными коммерческими материалами.

5. Аналогично, отсутствуют данные по показателям полученных асфальтобетонных смесей с использованием в составе последних продукта битумизации отработанных автомобильных покрышек в процессе экструзионного крекинга.
6. В тексте диссертации встречаются орфографические ошибки.
7. Список использованной литературы оформлен с отступлением от требований ГОСТа 7.5-2008. Многие источники на зарубежные литературные источники не имеют интервала страниц, на которых опубликован материал. Ссылка 15 включает в себя наименования двух литературных источников, что категорически недопустимо.

Указанные ошибки относятся, в основном, к оформительской части и не снижают значимости диссертационного исследования.

Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы. В автореферате приведены основные результаты, цели, задачи исследования и выводы. Опубликованные автором научные работы и автореферат полностью раскрывают основные положения и выводы диссертационного исследования.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации. Результаты диссертационной работы рекомендуются к использованию на предприятиях, занимающихся утилизацией отработанных эластомерных изделий, потерявших потребительские свойства, и в строительной индустрии.

Заключение

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям, диссертация Красновских Марины Павловны соответствует паспорту специальности научных работников 03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии).

Диссертация представляет собой самостоятельное, законченное научное исследование с грамотно поставленными и решенными задачами. Она соответствует п. 9 «Порядка присуждения ученых степеней в ПНИПУ», утв. ректором ПНИПУ от 09 января 2018 г. и п. 9 Положения о присуждении учёных степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, как научно-квалификационная работа, в которой разработаны термические способы утилизации отработанных эластомерных изделий на основе силоксановых и карбоцепных каучуков, а ее автор Красновских Марина Павловна заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии).

Официальный оппонент

доктор технических наук по специальности 03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии), доцент, заведующий кафедрой Инженерной экологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», заслуженный эколог Республики Татарстан

Шайхиев Ильдар
Гильманович

420015, РФ, Республика Татарстан,
г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, ФГБОУ ВО «К...»
тел. (843)231-40-97, E-mail: ildars@inbox.ru

Подпись

Шайхиева И. Г.

Начал

«18» 05

