

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

**Заключение диссертационного совета Д ПНИПУ.05.02
по диссертации Красновских Марины Павловны
на соискание ученой степени кандидата технических наук**

Диссертация «Разработка термических способов утилизации кремнийсодержащих полимерных отходов с получением новых продуктов» по специальности 03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии) принята к защите «6» апреля 2021 г. (протокол заседания № 3) диссертационным советом Д ПНИПУ.05.02, созданным по приказу ректора Пермского национального исследовательского политехнического университета от 13 сентября 2018 г. № 71-О в рамках реализации предоставленных ПНИПУ прав, предусмотренных абзацами вторым-четвертым пункта 3.1 статьи 4 Федерального закона от 23 августа 1996 г. 127-ФЗ «О науке и государственной научно-технической политике» на основании распоряжения Правительства Российской Федерации от 23 августа 2017 г. № 1792-р.

Диссертация выполнена на кафедре «Охрана окружающей среды» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования (до 02.04.2021 - федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования) «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и на кафедре неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования (до 01.02.2021 - федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования) «Пермский государственный национальный исследовательский университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель - доктор технических наук, профессор Кетов Александр Анатольевич, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» Министерства науки и

высшего образования Российской Федерации, кафедра «Охрана окружающей среды», профессор.

Официальные оппоненты:

1. Шайхиев Ильдар Гильманович, доктор технических наук (03.02.08 - Экология в химии и нефтехимии), доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, кафедра «Инженерной экологии», заведующий кафедрой.

2. Кисельков Дмитрий Михайлович, кандидат технических наук (05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ), «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» - филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, лаборатория структурно-химической модификации полимеров, старший научный сотрудник.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им.В.Г. Шухова» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (г. Белгород) (отзыв ведущей организации утвержден первым проректором Евтушенко Евгением Ивановичем, доктором технических наук, профессором, первым проректором) заслушан и принят на заседании кафедры «Промышленная экология» (протокол № 10 от 13.05.2021 г.) и подписан Свергузовой Светланой Васильевной, доктором технических наук, профессором, заведующей кафедрой «Промышленная экология» и Беловодским Евгением Алексеевичем, секретарем кафедры «Промышленная экология».

По теме диссертации соискателем опубликовано 5 научных трудов, в том числе 3 работы - в изданиях, индексируемых в международных базах цитирования Web of Science, Scopus, GeoRef, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем научных трудах. Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Glushankova I. Rice Hulls as a Renewable Complex Material Resource / I. Glushankova, A. Ketov, M. Krasnovskikh, L. Rudakova and I. Vaisman // Resources. - 2018. – Vol. 7(2), №. 31 (**Web of Science, Scopus**). (1,27 п. л., авт. 0,25 п. л.).

В данной работе соискателем описаны результаты экспериментального исследования термического поведения природного кремнийсодержащего

полимера - рисовой шелухи в условиях, моделирующих процессы пиролиза и сжигания, а также анализ возможности использования зольного остатка после сжигания. Установлено, что содержание зольного остатка в рисовой шелухе колеблется в диапазоне 15 до 20% массы. Определено, что зольный остаток в основном состоит из аморфного кремнезема (>90%). С добавлением данного аморфного кремнезема получены образцы вспененного силикатного ячеистого материала. Полученный материал может быть использован в строительстве в качестве заполнителя для создания облегченных и теплоизоляционных конструкций.

2. Glushankova I. End of Life Tires as a Possible Source of Toxic Substances Emission in the Process of Combustion / I. Glushankova, A. Ketov, M. Krasnovskikh, L. Rudakova, I. Vaisman // Resources. – 2019. – Vol. 8, №. 113 (**Web of Science, Scopus**) (1,16 п. л., авт. 0,23 п. л.).

В работе представлены полученные соискателем результаты исследований процессов пиролиза и сжигания отработанных автомобильных покрышек. Установлены температурные и энергетические характеристики процессов. Показано, что пиролиз и огневое окисление продуктов пиролиза могут происходить в пространственно разделенных участках с образованием различных газообразных продуктов парциального окисления. Определено, что в синтетическом пиролитическом топливе используется менее половины ресурсно-энергетического потенциала покрышек и значительная доля (более половины) энергетического потенциала остается в пироуглероде. На основании результатов совмещенной масс-спектрологии установлено, что сжигание пиролитического топлива сопровождается образованием токсичных продуктов.

3. Босник В.Б. Перспективные направления получения битумоподобных материалов на основе отходов синтетических полимеров / В.Б. Босник, Я.И. Вайсман, А.А. Кетов, М.П. Красновских, Л.В. Рудакова // Экология и промышленность России. - 2020. - Т. 24, № 5 - С. 34–39 (**GeoRef, Scopus**) (0,69 п. л., авт. 0,14 п. л.).

В данной работе соискателем описаны результаты исследования крекинга вторичных синтетических полимеров, в том числе отработанных автомобильных покрышек. В ходе работы установлена принципиальная возможность переработки отходов синтетических полимеров в битумоподобный материал в условиях высоких давлений и температур в реакторе экструзионного типа. Полученный битумоподобный материал проанализирован. Показано, что полученный материал в соответствии с температурой перехода в жидкое состояние и адгезии к заполнителю может быть применен в качестве добавки к битумам после дополнительных

исследований. Предложенное решение соответствует принципам циркулярной экономики и позволяет расширить сырьевую базу производства битумов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны и научно обоснованы технические решения по утилизации природных и синтетических полимерных отходов, содержащих в составе соединения кремния (оболочки зерен риса, силиконовые эластомерные композиции) и отходов полимерных материалов, включающих диоксид кремния в виде наполнителя (отработанные автомобильные покрышки и шины), что позволит снизить нагрузку на окружающую среду и вовлечь материальную составляющую ресурсного потенциала отходов в производственную систему для производства новых продуктов

предложен способ переработки полимерных кремнийсодержащих отходов, в частности силиконовых эластомерных композиций и оболочек зерен риса, включающий сжигание отходов и получение на основе зольного остатка вспененного строительного материала, **установлены** температурные параметры процесса сушки (выдержка при 90°C в течение трех часов) и обжига (нагрев и выдержка при 780°C в течение часа) и определен состав шихты для получения строительного материала (зола после сжигания с содержанием углерода в количестве 0,5 масс.%, пропитанная 14,5 М раствором гидроксида натрия до влажности 5 масс.%). Определено, что энергетический потенциал от сжигания органической составляющей полимерных отходов может быть использован при получении ячеистого силикатного материала.

разработан способ переработки кремнийсодержащих полимерных отходов, в частности отработанных автомобильных шин, экструзионным крекингом при температуре 320-420°C и давлении 2,5-3,5 Мпа с получением битумоподобного материала, который может быть использован как добавка к нефтяным битумам. На основании исследования процессов адгезии битумоподобного продукта с минеральным наполнителем (песок) доказана возможность применения полученного материала в дорожном строительстве

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

изучены условия протекания процессов термической деструкции кремнийсодержащих полимерных отходов в окислительной и инертной средах.

доказано, что при утилизации кремнийсодержащих полимерных отходов традиционными термическими методами сжигания и пиролиза структура экологической нагрузки состоит из загрязнения газообразными продуктами неполного окисления II и III классов опасности (альдегиды, кетоны, фураны и др.) и продуктами II и III классов опасности, содержащими гетероатомы (меркаптаны,

оксиды азота, диоксид серы, следовые количества циана водорода и дициана). Так же экологическую нагрузку формируют образующиеся коксовые и зольные остатки, масса которых может достигать до 50% массы исходных полимерных отходов.

установлены закономерности получения аморфного диоксида кремния при сжигании природных и синтетических полимерных отходов, содержащих соединения кремния (оболочки зерен риса и силиконовые эластомерные композиции).

определены условия термической переработки кремнийсодержащих полимерных отходов, в частности отработанных автомобильных шин, методом экструзионного крекинга с получением битумоподобного продукта.

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

разработаны физико-химические основы технологии переработки полимерных отходов, содержащих соединения кремния, включающей сжигание и использование образующейся золы для получения ячеистого силикатного строительного материала, что позволяет наиболее полно использовать энергетический и ресурсный потенциал отходов и снизить отрицательное воздействие отходов на объекты окружающей среду, в частности на почву.

разработаны технические решения по вторичному использованию полимерных материалов, содержащих диоксид кремния в качестве заполнителя, в частности отработанных автомобильных шин, для получения битумоподобных продуктов, что уменьшит накопление в атмосфере вредных и токсичных газообразных веществ, образующихся в результате сжигания как самих отработанных покрышек, так и продуктов их пиролиза.

предложена универсальная принципиальная блок-схема технологии получения ячеистого силикатного гранулята из отходов кремнийсодержащих полимеров – силиконовых эластомерных композиций и оболочек зерен риса и битумоподобных продуктов из отработанных автомобильных покрышек.

результаты работы **использованы** при разработке и проектировании технологической схемы переработки кремнийсодержащих полимеров на предприятии ООО «Промхимпермь», проведена **апробация** предложенных технических решений, что подтверждено актом (Исх. № 312 от 05.11.2020 г.), по результатам апробации **установлена** принципиальная возможность использования разработанной технологии для переработки полимерных кремнийсодержащих отходов, получена опытная партия ячеистого силикатного гранулята.

результаты работы **используются** при подготовке обучающихся по направлению «Химия» и «Техносферная безопасность» на кафедре неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности Пермского государственного национального исследовательского университета, также результаты работы вошли в состав методической разработки «Термические методы анализа отходов» Пермского национального исследовательского политехнического университета.

Результаты диссертационного исследования Красновских М.П. могут быть интересны для специалистов в области переработки полимерных отходов, в том числе заинтересованных в получении новых продуктов на предприятиях химической и нефтехимической областей промышленности, а также специалистам строительной индустрии.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для получения экспериментальных результатов использовалось современное аналитическое оборудование и применялись стандартные и общепринятые методы исследования, с помощью которых были получены воспроизводимые и достоверные результаты;

концепция проведения экспериментальных исследований базируется на использовании и обобщении передового опыта в области инструментальных методов анализа и моделирования термического поведения веществ и материалов;

установлено качественное совпадение авторских результатов с результатами, представленными в независимых источниках информации, в тех случаях, когда такое сравнение является обоснованным.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в постановке задач исследования и их решении, в подготовке и проведении научных экспериментов на всех этапах работы, обработке и интерпретации полученных результатов, личном участии в апробации результатов исследования, в формулировании основных выводов и подготовке публикаций по теме диссертации; разработке и предложении технических решений по утилизации кремнийсодержащих полимерных материалов с получением ячеистого силикатного строительного материала и битумоподобных продуктов.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследований, концептуальностью и взаимосвязью выводов.

Диссертационный совет пришел к выводу 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 января 2018 г. № 1-О: в ней изложены научно обоснованные технические и технологические решения и разработки в области переработки полимерных кремнийсодержащих отходов химии и нефтехимии, имеющие значение для развития технологий, обеспечивающих минимизацию антропогенного воздействия на окружающую среду объектов и продуктов утилизации таких материалов;

2) диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, включающую исследования по пункту 4.4. «Научное обоснование, разработка и совершенствование методов проектирования технологических систем и нормирования проектной и изыскательской деятельности, обеспечивающих минимизацию антропогенного воздействия объектов легкой, текстильной, химических и нефтехимических отраслей промышленности на окружающую среду»; пункту 4.5. «Научное обоснование принципов и разработка методов инженерной защиты территорий естественных и искусственных экосистем от воздействия предприятий легкой, текстильной, химических и нефтехимических отраслей промышленности» паспорта научной специальности: 03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии)


На заседании 10 июня 2021 года диссертационный совет принял решение присудить **Красновских Марине Павловне** ученую степень кандидата технических наук (протокол заседания № 6).

При проведении открытого голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 5 докторов наук по специальности защищаемой диссертации, участвовавших в заседании, из 17 человек, входящих в состав совета проголосовал: за присуждение ученой степени - 17, против присуждения ученой степени - 0.

Председатель диссертационного совета
д-р техн. наук, профессор

 Рудакова Л.В.

Ученый секретарь диссертационного с
канд. техн. наук, доцент

15.02,
 Калинина ЕВ.

м.п.

«18» июня 2021 г.