

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

*о диссертационной работе Степановой Светланы Владимировны
“Теория, методы и принципы получения полифункциональных сорбционных
материалов на основе целлюлозосодержащих отходов для очистки воды от
нефти и ионов металлов”,*

представленной к защите на соискание ученой степени доктора технических наук
по специальности 1.6.21. Геозкология

Актуальность темы. Рациональное использование и грамотное управление твердыми и жидкими отходами является одним из важнейших направлений деятельности государства в настоящее время. Повторное использование отходов дает возможность достичь цикличности процесса и получения продуктов с добавленной стоимостью. В агропромышленном комплексе при выращивании и переработке урожая зерновых культур образуются многотоннажные отходы. Такие отходы содержат большое количество целлюлозы, что позволяет получать из данного сырья углеродные волокнистые материалы, которые являются перспективными сорбентами для очистки компонентов окружающей среды. В связи с этим задача диссертационной работы Степановой С.В., связанная с изучением способов утилизации целлюлозосодержащих отходов для получения полифункциональных сорбционных материалов с заданными свойствами для очистки водных сред от нефти и ионов металлов, обеспечивающих снижение геозкологической нагрузки на окружающую среду, безусловно, является актуальной и экологически-ориентированной.

Научная новизна и практическая значимость исследований. В диссертации Степановой С.В. представлен ряд результатов, обладающих научной новизной и имеющих практическую значимость. В качестве наиболее значимых результатов можно выделить следующие:

- разработаны теоретические и научные основы рационального использования растительных отходов путем направленного их модифицирования химическим, физико-химическими и термическим методами с получением сорбционных материалов с заданными свойствами и обладающими

сорбционной активностью по отношению к нефти, растворенным нефтепродуктам и ионам тяжелых металлов;

- на основании проведенного термодинамического и кинетического анализа процессов извлечения загрязняющих веществ полифункциональными сорбционными материалами установлены механизмы удаления растворенных нефтепродуктов и ионов металлов из водных растворов;
- доказано, что внедрение комплекса разработанных технических решений по утилизации отходов в качестве сорбционных материалов позволит защитить от загрязнения почву и водные ресурсы;
- разработаны технические решения по утилизации целлюлозосодержащих отходов, по получению и применению полученных полифункциональных сорбционных материалов для защиты водных объектов от нефти, растворенных нефтепродуктов и ионов металлов.

Обоснованность и достоверность защищаемых положений, полнота решения задач. Обоснованность и достоверность полученных результатов обусловлена использованием комплекса стандартных инструментальных методов исследования. Диссертант выносит на защиту ряд новых систематизированных научных положений с разной степенью их обоснованности, включающих экспериментально полученные закономерности, технические, технологические решения, экологические параметры внедрения процесса производства и применения полифункциональных сорбционных материалов. Выносимые на защиту положения по содержанию и методическому исполнению сомнений не вызывают.

Краткая характеристика основного содержания диссертации. Диссертация С.В. Степановой состоит из введения и пяти глав, заключения, списка условных обозначений, списка литературы и приложений. Работа изложена на 268 страницах, содержит 104 рисунка, 82 таблицы, 201 ссылку на литературу и 10 приложений.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, отражены цель и задачи исследования, представлены основные положения, выносимые на защиту, описаны апробация результатов и личный вклад соискателя.

В главе 1 представлен обзор литературы, в котором подробно проанализированы объемы образования отходов сельскохозяйственных культур на территории России и листового опада по Республике Татарстан. Большое внимание уделено методам модификации целлюлозосодержащих отходов: физическим, химическим, физико-химическим, биологическим и комбинированным. Отмечается применение нативных и модифицированных целлюлозосодержащих отходов в качестве сорбционных материалов для удаления загрязнителей различной природы.

В главе 2 дана характеристика объектов исследования, приведены методики получения полифункциональных сорбционных материалов. Описаны методики, с помощью которых определены характеристики и сорбционные свойства полифункциональных сорбционных материалов. Следует отметить также, что в экспериментальной части диссертации излагаются методы утилизации отработанных полифункциональных сорбционных материалов.

Глава 3 посвящена получению полифункциональных сорбционных материалов для ликвидации разливов нефти с поверхности водных объектов и для очистки воды от растворенных нефтепродуктов и ионов металлов, и содержит три раздела. В разделах 3.1-3.2 обсуждаются методы модификации поверхности целлюлозосодержащих отходов: химическая, физико-химические и термическая. Установлены основные условия получения, режимы обработки и границы применения пористых сорбционных материалов для удаления пленок нефти с поверхности воды, растворенных нефтепродуктов и ионов металлов. Сорбционные материалы для ликвидации разливов нефти с поверхности водных объектов изучены методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии. Для исследуемых материалов приводятся данные по краевому углу смачивания, сорбционным характеристикам, эффективности очистки поверхности воды от пленок нефти и нефтеемкости. Полученные данные используются в диссертации для доказательства изменений свойств поверхности при различных методах модификации. Сорбционные материалы для очистки вод от растворенных нефтепродуктов и ионов металлов также исследованы методом ИК-спектроскопии. Дополнительно приведены результаты определения кислотного и эфирного числа до и после очистки водных растворов от ионов металлов.

Исследована адсорбционная емкость целлюлозосодержащих материалов, модифицированных различными методами, по отношению к ионам металлов и растворенным компонентам нефти. Выяснено, что наилучшими адсорбционными свойствами по отношению к растворенным нефтепродуктам и ионам металлов обладают плодовые оболочки злаковых культур (овса, ячменя и пшеницы) и листовая опад (березы, дуба, тополя и смешанный). В разделе 3.3 предложены методы регенерации отработанных сорбционных материалов (десорбция растворами минеральных кислот, трехкратный отжим и термический способ), что усиливает экологическую ориентированность диссертационного исследования.

Сорбционные исследования, проведенные диссертантом, изложены в главе 4, которая имеет физико-химическую направленность. В разделе 4.1 приведены изотермы адсорбции ионов металлов и растворенных нефтепродуктов сорбционными материалами на основе целлюлозосодержащих материалов. На основании полученных экспериментальных результатов рассчитаны адсорбционные параметры. Для установления механизма сорбции автор довольно подробно изучил кинетику адсорбции ионов металлов и нефти материалами с использованием уравнений химической и диффузионной кинетики (раздел 4.2). В разделе 4.3 рассмотрены термодинамические данные о сорбционных процессах, которые позволяют сделать вывод о возможности протекания процессов в определенных условиях. На основании термодинамических данных по сорбционным материалам для удаления ионов металлов и растворенных нефтепродуктов из водных растворов предложен механизм сорбции. При очистке водных растворов от ионов металлов основным механизмом является ионный обмен, удаление растворенных нефтепродуктов происходит под влиянием адгезии. В разделе 4.4 показано, что процесс очистки воды от пленок нефти пористыми сорбционными материалами также основан на явлении адгезии.

В последней главе диссертации (глава 5) предложены технические решения по способам производства и применения полифункциональных сорбционных материалов. Все предложения обосновываются автором на высоком профессиональном уровне: критерии и граничные условия применения исследованных пористых сорбционных материалов в виде загрузки бонов, матов, патронов при ликвидации разливов нефти на водной поверхности; технические

решения по применению полифункциональных сорбционных материалов для очистки сточных вод от ионов металлов и растворенных нефтепродуктов (разделы 5.1-5.4). В данной главе рассмотрены варианты применения полифункциональных сорбционных материалов при ликвидации разливов нефти с водной поверхности на территориях различных предприятий: ООО «Карбон-Нефтесервис», ООО «Карбон-Нефтесервис», ЗАО «Предприятия Кара Алтын», НГДУ «Азнакаевскнефть», ООО «Татнефтесервис». Автором предложены технические решения для реализации локальных схем очистки сточных вод ПАО «Нижнекамскнефтехим» и ООО «Гальванические покрытия», направленные на удаление катионов металлов и растворенных нефтепродуктов. В разделе 5.5 дана эколого-экономическая оценка технических решений по утилизации целлюлозосодержащих материалов и применения пористых сорбционных материалов для очистки природных и сточных вод.

В целом диссертация С.В. Степановой является законченным исследованием, направленным на геоэкологическое обоснование безопасного использования отходов с целью получения пористых сорбционных материалов, а также на предупреждение и ликвидацию загрязнений природной среды. В работе предложены технические решения по способам производства и применения полифункциональных сорбционных материалов, внедрение которых может внести значительный вклад в развитие страны.

Рекомендации по использованию результатов диссертации. Автор диссертации имеет три патента на изобретение, в которых предлагаются способ получения сорбента для удаления нефти и нефтепродуктов с поверхности воды и способы очистки воды от нефтяного загрязнения. Технические решения, предложенные автором, подтверждены актами лабораторно-промышленных и промышленных испытаний на предприятиях Татарстана. Таким образом, разработанные технические, технологические и экологические критерии рационального использования целлюлозосодержащих отходов в зависимости от состава загрязненных вод могут быть использованы в промышленности как для ликвидации разливов нефти на поверхности водных объектов, так и локальной очистки сточных вод.

Применение результатов, изложенных в диссертации, целесообразно в подготовке студентов и аспирантов по специальностям «Геоэкология», «Экология», «Химическая технология», в научных лабораториях и учреждениях, занимающихся поиском перспективных материалов для удаления полиотантов различной природы из водных растворов. Научные результаты работы могут быть использованы целым рядом научных организаций и учреждений, таких как ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Дальневосточный федеральный университет, РХТУ им. Д.И. Менделеева и др.

При прочтении диссертации и автореферата возникли следующие замечания и вопросы:

1. Не понятен п. 1.3.6. Рассмотрены комбинированные сорбционные материалы или комбинированная обработка материалов различными методами. Возможно, следовало бы разделить обсуждаемый материал.

2. Литературный обзор дает современное представление о методах модификации целлюлозосодержащих материалов. В то же время отсутствует критический анализ различных методов модификации целлюлозосодержащих материалов для улучшения их сорбционных характеристик.

3. Как отделялись целлюлозосодержащие отходы от раствора после сорбции растворенных нефтепродуктов и катионов металлов?

4. На рисунках 3.1 и 3.2 приводятся ИК-спектры пористых сорбционных материалов до и после модификации. К сожалению, на рис. 3.1 полосы поглощения не отмечены, в тексте работы полосы C=O-валентных колебания в неконъюгированных кетонах, карбонилах и в сложноэфирных группах не обсуждаются. Поэтому анализ ИК-спектров требует уточнения для понимания влияния модификатора на изменение структуры сорбционных материалов.

5. В диссертации приведены данные по суммарному объему пор по воле и удельная поверхность для пористых сорбционных материалов, модифицированных разными методами (таблица 3.2, 3.6, 3.17). Но непонятно, какими методами были определены данные параметры и в каком разделе это описано?

6. Автор работы приводит результаты исследований нефтеемкости и эффективности очистки различными образцами от шленок нефти. Есть ли

статистически значимые отличия в эффективности очистки поверхности воды от шленок нефти нативными плодовыми оболочками зерен ячменя и обработанными H_2SO_4 (таблица 3.3), а также нативными и кислотообработанными образцами листового опада (таблица 3.5)? Существуют ли значимые отличия в нефтеемкости плодовых оболочек зерен овса, модифицированных раствором H_2SO_4 , в зависимости от концентрации и времени (таблица 3.4)?

7. На рисунках 3.8 и 3.9 не обозначены полосы поглощения целлюлозосодержащих образцов, обработанных в потоке ВЧЕН шпалы, поэтому сложно утверждать об отсутствии каких-либо видимых изменений в химическом составе образцов.

8. Требуется пояснить, как на основании уменьшения эфирного числа до и после очистки растворов от ионов металлов можно утверждать о протекании реакции с функциональными группами органических соединений.

9. В работе построены изотермы сорбции ионов металлов и растворенных нефтепродуктов из водных растворов и определено, что по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Тейлора (БДДТ) они относятся к изотермам IV типа со смешанной пористой структурой. Как автор может объяснить форму изотермы адсорбции ионов Cu^{2+} (рис. 4.1), Fe^{3+} (рис. 4.4, 4.5) – что с увеличением концентрации сорбция снижается?

10. В работе утверждается, что лимитирующей стадией очистки воды пористыми сорбционными материалами от ионов металлов выступает ионный обмен. Данное утверждение требует более четких пояснений.

11. В работе приведены критерии по определению лимитирующей стадии на основании данных по энергии активации: 15–20 кДж/моль – наиболее медленная стадия подвода реагента к поверхности твердого тела или отвода образовавшегося продукта с поверхности твердого вещества, 50–200 кДж/моль – медленной является сама химическая реакция на поверхности твердого тела. Данное утверждение требует ссылок на литературу.

12. Глава 5.5 называется «Эколого-экономическая оценка технических решений...», но в тексте отсутствует экологическая оценка. Хотелось бы получить пояснения по данному вопросу.

13. Не понятен третий вывод, приведенный в заключении. Требуется пояснение, на решение какой проблемы он направлен.

14. Неудачным является термин «растворенная нефть», более корректно было использовать «растворенные нефтепродукты».

Приведенные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы С.В. Степановой.

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой решена крупная научная проблема, связанная с разработкой научных основ утилизации целлюлозосодержащих отходов и разработки на их основе полифункциональных сорбционных материалов с заданными свойствами для очистки водных сред от нефти и ионов металлов, обеспечивающих снижение геозкологической нагрузки на окружающую среду, имеющих существенное значение для развития страны. Результаты диссертационной работы соответствуют паспорту научной специальности 1 6 21 «Геозкология» по пунктам: 6. «Разработка научных основ рационального использования и охраны водных, воздушных, земельных, биологических, рекреационных, минеральных и энергетических ресурсов Земли»; 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. Геозкологическое обоснование безопасного размещения, хранения и захоронения токсичных, радиоактивных и других отходов».

Апробация работы и публикации. Материалы диссертации прошли необходимую апробацию. Результаты диссертационной работы С.В. Степановой опубликованы в 42 работах, из них 8 - в журналах, входящих в перечень ведущих рецензируемых научных изданий, 24 - в изданиях, индексируемых в международных реферативных базах Scopus, Web of science, Chemical Abstracts, Google Scholar, GeoRef, Agris, одной монографии. Автором диссертации получено 3 патента на изобретение. Результаты диссертации были представлены на большом количестве научных конференций.

Содержание автореферата полностью отражает содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа Степановой Светланы Владимировны “Теория, методы и принципы получения полифункциональных сорбционных материалов на основе целлюлозосодержащих отходов для очистки воды от нефти и ионов металлов” удовлетворяет требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям согласно п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. и Критериям, утвержденным «Порядком присуждения ученых степеней в ПНИПУ», утвержденным ректором ПНИПУ от 09 декабря 2021 г., а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 1.6.21. Геоэкология.

Официальный оппонент

профессор департамента нефтегазовых технологий и нефтехимии
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный федеральный университет»
доктор химических наук (специальность 1.5.15. Экология (химические науки))

Арефьева Ольга Дмитриевна _____

Почтовый адрес: 690922, Приморский край, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10, корпус L, ауд. L840

Телефон: 89147369209, E-mail: arefeva.od@dvfu.ru

Я, Арефьева Ольга Дмитриевна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Степановой Светланы Владимировны, и их дальнейшую обработку.

«29» ноября 2023 г.

Арефьева Ольга Дмитриевна

