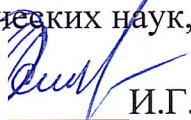


УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям
федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Саратовский государственный
технический университет
имени Гагарина Ю.А.»,
Доктор химических наук, профессор




И.Г.Остроумов

ноябрь 2023 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.» на диссертационную работу **Степановой Светланы Владимировны** на тему: «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 исследования. Ежегодно образующееся количество отходов в результате антропогенной деятельности занимает огромные полезные площади, выводя из пользования земли сельскохозяйственного назначения и населенных пунктов, загрязняет почву и наносит ущерб геосфере.

В связи с постоянным увеличением количества валового продукта в сельском хозяйстве и ростом городов необходимо усовершенствование существующих технологий по размещению, хранению и утилизации образующихся целлюлозосодержащих отходов (ЦСО), в частности, отходов зерновых культур (плодовых оболочек злаковых культур - ПОЗК) и отходов, образующихся в процессе содержания зеленых насаждений (листовой опад – ЛО) на территориях мегаполисов и промышленных предприятий.

Решением проблемы накопления отходов является геоэкологическое обоснование рационального использования ЦСО с целью получения товарного продукта (сорбционных материалов - СМ), а также предупреждения и ликвидации загрязнений природной среды.

Производство полифункциональных сорбционных материалов (ПСМ) из растительных отходов позволит решить несколько актуальных задач для геоэкологии: утилизации отходов, минимизации загрязнения почв, а также улучшения качества водных объектов.

Цель диссертационной работы – научное обоснование способов утилизации целлюлозосодержащих отходов для получения полифункциональных сорбционных материалов с заданными свойствами для очистки водных сред от нефти и ионов металлов (ИМ), обеспечивающих снижение геоэкологической нагрузки на окружающую среду.

Научная новизна заключается в том, что:

– разработаны теоретические и научные основы рационального использования растительных отходов путем направленного их модифицирования химическим, физико-химическими (в потоке высокочастотной емкостной низкотемпературной плазмы пониженного давления и коронного разряда) и термическими методами с получением СМ с заданными свойствами и обладающими сорбционной активностью к приоритетным загрязняющим веществам – нефти и ИМ;

– установлено, что обработка растительных отходов растворами кислот увеличивает сорбционную ёмкость ЦСО по отношению к нефти на 15-30 %, в потоке высокочастотной емкостной низкотемпературной (ВЧЕН) плазмы – на 5 %; при термической обработке отходов при температуре 150 ± 10 °С в присутствии кислорода воздуха – на 15-25 %;

– доказано, что модификация ЦСО слабыми растворами кислот способствует увеличению эффективности удаления ИМ из вод на 7-27 %, в потоке ВЧЕН 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;

– на основании проведенного термодинамического и кинетического анализа процессов извлечения загрязняющих веществ ПСМ установлены механизмы удаления растворенной нефти и ИМ из вод;

– доказано, что внедрение комплекса разработанных технических решений по утилизации отходов производства и потребления в качестве СМ позволит защитить от загрязнения почву и водные ресурсы, снизить воздействие поллютантов при ликвидации разливов нефти – на природные водные объекты, а на этапе локальной очистки сточных вод (СВ) от ИМ и растворенных компонентов нефти – на искусственные экосистемы.

Новизна технических решений по рациональному использованию ЦСО и защиты водных объектов подтверждена тремя патентами РФ на изобретение.

Теоретическая значимость работы заключается в том, что:

– разработаны теоретические основы по рациональному использованию ЦСО, основанные на совокупности сорбционных характеристик отходов, критериев и технических решений их применения в качестве ПСМ для очистки вод от нефти и ИМ;

– разработаны методологические подходы к выбору способов утилизации ЦСО в ПСМ и их применения для защиты водных объектов;

– разработаны научные основы рационального использования ЦСО в качестве ПСМ с заданными свойствами в зависимости от состава загрязненных вод;

– дано геоэкологическое обоснование рационального использования отходов с целью получения товарного продукта, а также предупреждения и ликвидации загрязнений природной среды.

Практическая значимость диссертационной работы в том, что:

– разработаны технические решения по утилизации ЦСО, по производству и применению полученных ПСМ для защиты водных объектов от нефти и ИМ;

– обоснована эффективность и апробировано применение матов с загрузкой из ПСМ на территории организаций Республики Татарстан для устранения 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.);

– показана эффективность применения ПСМ в качестве фильтрующих загрузок на стадии локальной очистки СВ на предприятиях Республики Татарстан: филиала АО «Казанское моторостроительное производственное объединение» - Зеленодольский машиностроительный завод (АО КМПО-ЗМЗ) (2016 г.), ПАО «Нижекамскнефтехим» (2020 г.), ООО «Гальванические покрытия» (2020 г.), ООО НПО «Экоэнергомаш» (2021 г.);

– научные результаты внедрены в курс дисциплин при подготовке бакалавров и магистров по направлениям «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биохимии» и «Техносферная безопасность».

Степень достоверности не вызывает сомнения, подтверждается достаточным количеством экспериментальных данных, современными методами исследования и результатами статистической обработки экспериментов.

Анализ структуры и содержания диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы, приложений. Текст изложен на 232 страницах, включает 104 рисунка, 82 таблицы, 201 ссылку на работы отечественных и зарубежных авторов, 10 приложений.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость работы, основные положения, выносимые на защиту.

В Первой главе проведен анализ образования ЦСО (ЛО и ПОЗК) как в РФ в целом, так и в Республика Татарстан (РТ). Несмотря на низкий класс опасности растительных отходов (V класс), необходимо учитывать их биологическую и пожарную опасность. Процесс биодеструкции в почве ЦСО

сопровождается образованием биогаза, фенолов, полиароматических углеводов и других токсичных примесей. Учитывая высокую токсичность данных соединений и способность ингибировать рост растений, их накопление в почве может приводить как к деформации процесса почвообразования, так и к нарушению функционирования природных экосистем в целом. Многие из них обладают канцерогенной активностью и представляют опасность для здоровья человека.

Чаще всего в качестве методов утилизации растительных отходов предлагаются сжигание, захоронение, обезвреживание (брожение, компостирование). Однако каждый из методов имеет свои недостатки. При сжигании ЦСО и компостировании выделяются вредные газы 1 и 2 класса опасности в атмосферу, при захоронении на полигонах ТКО – образуются вредные газы, фильтрат, загрязняющий почву и грунтовые воды, размножаются грызуны, болезнетворные микроорганизмы.

Так как в состав данных ЦСО (ПОЗК и ЛО) входят целлюлоза, лигнин, пентозаны и др., то их можно внести в перечень видов отходов производства и потребления, в состав которых входят полезные компоненты, захоронение которых запрещается.

В качестве альтернативных методов рационального использования ЦСО предлагается их применение для изготовления кормов, удобрения, биотоплива, биоразлагаемого пластика и биосорбентов, обладающих низкой ценой.

Одним из перспективных направлений является производство СМ из растительных отходов. Существующие методы переработки ЦСО в СМ для очистки вод: механические (измельчение), физические (сушка, обжиг, карбонизация, радиация), химические (растворами кислот и оснований, солей, гидрофобизирующими агентами, органическими растворителями), физико-химические (в потоке высокочастотной низкотемпературной плазмы, микроволновой), биологические (сульфатредуцирующие бактерии, нефте- и углеводородокисляющими микроорганизмы, аэробное сбраживание) и комбинированные, ранее прошли только лабораторные исследования, то есть не до конца апробированы, что не позволяет их применять в практике водоочистки.

Проанализированы научные достижения российских и зарубежных авторов по утилизации ЦСО и получению из них СМ для очистки модельных вод (МВ) и сточных вод (СВ) от ИМ и органических соединений, на основании чего определены цель и задачи диссертационного исследования.

Во Второй главе описаны объекты и предмет исследования, утвержденные методики для определения показателей воды, а также основных адсорбционных характеристик ЦСО, использованные инструментальные методы анализа.

Третья глава посвящена определению оптимальных условий рационального использования ЦСО для получения ПСМ, и границ их

применения для очистки вод от нефти, ИМ, а также утилизации отработанных СМ.

Применение ЦСО в нативном виде при удалении пленок нефти с поверхности воды способствует вторичному загрязнению очищенных вод (возрастает цветность, мутность и значение ХПК), что обусловлено присутствием механических и физических примесей, вымыванием лигнина, гемицеллюлозы и экстрактивных веществ. Поэтому для предотвращения данного недостатка, а также увеличения срока эксплуатации полученных СМ, их биостойкости, на следующем этапе проводилась обработка нативных образцов ЦСО различными методами:

а) химическим – 0,5-3 % растворами H_2SO_4 , HNO_3 , HCl и CH_3COOH (при различных: времени выдержки – 1, 5, 15, 30, 45 и 60 минут, температуре, соотношении модификатор к ЦСО);

б) физико-химическим – в потоке высокочастотной емкостной низкотемпературной плазмы пониженного давления (при варьировании состава газовой среды (аргон, пропан, бутан, воздух), давления (P , Па), силы тока (I_a , А) и напряжения (U_a , кВ) на аноде, времени (t , мин), расхода (Q , г/сек)), униполярного коронного разряда (варьирования напряжения $U_{пол}$ и времени $t_{пол}$ поляризации);

с) физическим – термическое воздействие (150 ± 10 °С 15-30 минут в присутствии кислорода воздуха).

Таким образом, автором определены сорбционные характеристики ПСМ на основе ЦСО. Найдено, что наилучшими адсорбционными свойствами по отношению к нефти и ИМ (ионы меди (II), никеля (II), цинка (II) и общего железа) обладают ПОЗК (овса, ячменя и пшеницы) и ЛО (березы, дуба, тополя и смешанный).

Установлены оптимальные условия получения ПСМ на основе ЦСО и границы их применения для удаления пленок нефти с поверхности воды. Режимы обработки: химическая (1 % H_2SO_4 в течение 60 мин, соотношение модификат: ЦСО = 20:1); физико-химическая (в потоке ВЧЕН плазмы для: ПОЗК – в среде пропана с бутаном ($P = 26,6$ Па, $I_a = 0,6$ А, $U_a = 1,5$ кВ, $t = 60$ с, $Q = 0,06$ г/с), для ЛО – аргона с пропаном ($P = 26,6$ Па, $I_a = 0,5$ А, $U_a = 7,5$ кВ, $t = 60$ с, $Q = 0,06$ г/с)); термическая (при 150 ± 10 °С, время 20 мин в присутствии кислорода воздуха).

Определены оптимальные условия получения ПСМ на основе ЦСО и границы их применения для очистки вод от ионов меди (II), никеля (II), цинка (II) и общего железа. Показано, что химическая (1 % H_2SO_4 в течение 60 мин), высокочастотная низкотемпературная плазменная обработка (в среде пропана с бутаном в режиме: $P = 26,6$ Па, $I_a = 0,6$ А, $U_a = 7,5$ кВ, $t = 60$ с, $Q = 0,06$ г/с), электрическим разрядом коронного типа ($U_{пол} = 30$ кВ в течение 45 сек), термической модификации (температура 150 ± 10 °С, время выдержки 20 мин в присутствии кислорода воздуха) образцов ЦСО увеличивают эффективность очистки вод от нефти и ИМ.

Предложены методы регенерации отработанного СМ на основе ЦСО: десорбция растворами минеральных кислот (раствор HCl с концентрацией 1,2 моль/дм³ при температуре 293 К в течении 60 мин при постоянном перемешивании), трехкратный отжим (прилагаемое давление 7 кг/м², время отжима 20-45 с) и термический способ утилизации; определен и рассчитан состав золы от сжигания с сорбированными ионами металлов (класс опасности 4), нефтью (класс опасности 3).

В Четвертой главе проведены исследования по изучению механизма очистки водных сред от поллюантов образцами ПСМ: построены изотермы адсорбции, рассчитаны константы уравнений, коэффициенты аппроксимации, определен порядок реакции, термодинамические параметры, а также изучена кинетика адсорбции названных поллютантов образцами ЦСО.

Автором установлено, что по классификации изотерм сорбции согласно Брунауэра, Деминга, Деминга и Тейлора (БДДТ), все типы изотерм адсорбции ИМ и нефти для СМ на основе ЦСО относятся к изотермам IV типа со смешанной пористо структурой.

Показано, что наиболее полно изотерма адсорбции ИМ и нефти из водных сред образцами ЦСО описывается уравнением Ленгмюра.

Рассчитанные значения энергии активации (30-64 кДж/моль) подтверждают, что в качестве лимитирующей стадии выступает ионный обмен при очистке вод ПСМ от ИМ, а также в определенной степени смешанно-диффузионные процессы. Удаление же нефти ПСМ происходит под влиянием физического процесса (адгезии) (0-8 кДж/моль).

Показано, что кинетика процесса адсорбции ПСМ на основе ЦСО ИМ и растворенной нефти описывается моделью псевдо-второго порядка, следовательно, в результате процесса очистки воды протекают не только взаимодействия сорбат-сорбент, но и межмолекулярные взаимодействия адсорбируемых поллютантов.

Доказано, что процесс очистки воды от пленок нефти образцами ПСМ является физическим процессом, основанном на явлении адгезии за счет сил Ван-дер-Ваальса

В Пятой главе автором разработаны технические решения по способам производства и применения полифункциональных сорбционных материалов. Проведены исследования на реальных СВ в лабораторных условиях, а также данные промышленных испытаний на предприятиях РТ.

Установлены критерии и граничные условия применения исследованных ПСМ в виде загрузки бонов, матов, патронов при ликвидации разливов нефти на водной поверхности. Разработана технология производства ПСМ на основе ЦСО, включающая стадии сортировки, сушки, модификации и формовки в готовые изделия.

Проведены испытания по применению ПСМ в качестве загрузки в матах при ликвидации разливов нефти на водной поверхности на территориях организаций Республики Татарстан ООО «Карбон-

нефтесервис», ЗАО «Предприятие Кара Алтын», ООО «ТатНефтеСервис», НГДУ «Азнакаевскнефть» ОАО «Татнефть».

Установлены критерии и граничные условия применения исследованных ПСМ в виде фильтрующих загрузок для очистки промышленных СВ. Разработаны схемы локальной очистки СВ и приняты к применению в деятельности на предприятиях Республики Татарстан – ПАО «Нижнекамскнефтехим», филиала АО «КМПО» - ЗМЗ, ООО «Гальванические покрытия», ООО НПО «Экоэнергомаш». Дано технико-экономическое обоснование эффективности технических решений по утилизации ЦСО.

В **Заключении** представлены выводы по диссертационной работе.

За счет организации эффективной системы управления отходами (производство ПСМ из ЦСО) при условии достижения баланса между экологическими и экономическими приоритетами решен ряд геоэкологических задач:

1) утилизация отходов производства и потребления с целью получения товарного продукта;

2) минимизация загрязнения почв за счет освобождения полезных площадей. Переработка ЦСО позволит освободить порядка 1520 га почв. А размер предотвращенного вреда почвам, как объекту окружающей среды, в стоимостной форме составит 29274 млн. руб. в случае высвобождения территорий сельхозугодий и урбанизированных территорий от ЦСО изученного вида;

3) улучшится качество природных водных объектов за счет внедрения в схемы очистки вод.

По работе имеются следующие замечания и вопросы:

1. Из текста диссертации не понятно, на чем основана идея получения сорбционного материала модифицированием целлюлозосодержащих отходов униполярным коронным разрядом.

2. Не понятно, почему в табл. 3.2 погрешности результатов показаны только по удельной поверхности, а по остальным показателям отсутствуют. Такое же замечание по таблице 3.6, при чем по некоторым показателям погрешность измерений значительно превышает 10%.

3. А стр. 68 автор пишет, что наибольшее значение параметра нефтеемкости плодовых оболочек зерен овса в зависимости от концентрации раствора H_2SO_4 и времени достигнуто при концентрации серной кислоты 1 % и времени обработки 60 минут. Однако не понятно, стоит ли обеспечивать контакт плодовых оболочек зерен овса и нефтяной пленки в течение часа, если практически желаемый результат с разницей в 1% достигается уже через 15 минут (табл.3.4).

4. Автор предлагает сравнить трехмерные модели поверхности распределения высоты чешуек на поверхности модифицированного и исходного образцов на рис. 3.16. Однако это сложно сделать ввиду разного масштаба изображений.

5. Не понятно, почему в табл. 3.9 (стр.80) при отдельных режимах обработки плодовых оболочек зерен ячменя с увеличением нефтепоглощения уменьшается эффективность очистки воды от пленок нефти.

6. Не понятно, почему ИК спектры плодовых оболочек зерен пшеницы (рис.3.25) и березового опада (рис. 3.26) после сорбции размещаются на спектрограммах ниже, чем ИК спектры этих же материалов до сорбции.

7. Из рис. 3.30 (стр. 100) видно, что образцы листового опада, обработанные 1 %-ным раствором H_2SO_4 , обладают эффективностью очистки воды от ионов железа большей, чем те же образцы, обработанные 3 %-ным раствором CH_3COOH , не в 2-3 раза, как указывает автор, а только на 5-8 %.

8. На стр. 107 автор пишет, что подтверждением роста сорбционных свойств образцов листового опада после их обработки в поле униполярного коронного разряда является увеличение степени кристалличности растительных полимеров. Однако на рис. 3.39 видно, что после обработки коронным разрядом степень кристалличности листового опада уменьшается на 8-12%.

9. На рисунке 5.8 (стр. 151), состоящем из 6-и изображений, желательно было отразить сущность каждого из изображений.

10. По тексту диссертации имеются опечатки.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Содержание автореферата соответствует тексту диссертации.

Рекомендации по использованию результатов диссертационного исследования. С результатами диссертации целесообразно ознакомить профильные научно-исследовательские организации, научные центры, научно-производственные центры и ВУЗы, выпускающие специалистов в области утилизации отходов и рационального использования и охраны водных, земельных и биологических ресурсов. Полученные результаты исследований и разработанная технология производства полифункциональных сорбционных материалов из целлюлозосодержащих отходов могут быть рекомендованы к использованию на предприятиях агропромышленного комплекса, а также для организаций и предприятий, в результате деятельности которых происходит загрязнение водных объектов, образуются сточные воды, содержащие ионы металлов и нефть.

Заключение


Диссертационная работа Степановой С.В. является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований изложены новые научно обоснованные технические, технологические и экологические решения по утилизации целлюлозосодержащих отходов с целью производства полифункциональных сорбционных материалов, а также рационального использования и охраны водных, земельных и биологических ресурсов, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны.

Диссертационная работа Степановой Светланы Владимировны 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 ученой степени доктора наук, утвержденным «Порядком присуждения ученых степеней в ПНИПУ», утвержденным ректором ПНИПУ от 09 декабря 2021 г.

Соискатель Степанова Светлана Владимировна заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 1.6.21. Геоэкология.


Отзыв рассмотрен на заседании кафедры «Экология и техносферная безопасность» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.» (протокол № 6 от «26» октября 2023 г.)

Заведующий кафедрой «Экология и техносферная безопасность», институт урбанистики, архитектуры и строительства, доктор биологических наук, профессор




Тихомирова
Елена
Ивановна

Профессор кафедры «Экология и техносферная безопасность», доктор технических наук, профессор


24.11.2023г.

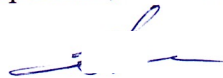
Атаманова
Ольга
Викторовна

Профессор кафедры «Экология и техносферная безопасность», доктор химических наук, профессор


24.11.23г.

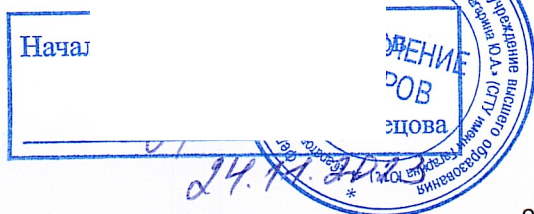
Ольшанская
Любовь
Николаевна

Я, Тихомирова Елена Ивановна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Степановой Светланы Владимировны, и их дальнейшую обработку.



Тихомирова Елена Ивановна

Подписи д.б.н., профессора Тихомировой Е.И. «ЗАВЕРЯЮ»

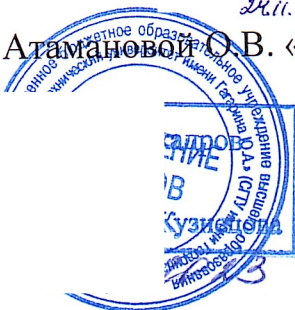


Я, Атаманова Ольга Викторовна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Степановой Светланы Владимировны, и их дальнейшую обработку.

Атаманова Ольга Викторовна

22.11.2023г.

Подписи д.т.н., профессора Атамановой О.В. «ЗАВЕРЯЮ»



Я, Ольшанская Любовь Николаевна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Степановой Светланы Владимировны, и их дальнейшую обработку.

Ольшанская Любовь Николаевна

Подписи д.х.н., профессора Ольшанской Л.Н. «ЗАВЕРЯЮ»

Е



Сведения о ведущей организации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.» (СГТУ им. Гагарина Ю.А.)

Юридический адрес: 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Официальный веб-сайт: <https://www.sstu.ru/>

Телефон: +7 (8452) 99-88-11; +7 (8452) 99-85-30

Адрес электронной почты:

sstu_office@sstu.ru ; rectorat@sstu.ru; ecology@sstu.ru