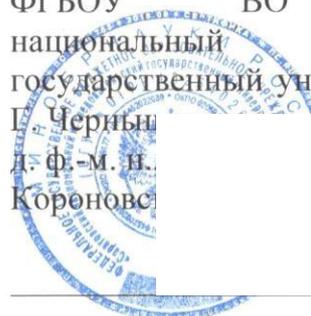


«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по НИР
ФГБОУ ВО «Саратовский
национальный исследовательский
государственный университет имени Н.
Г. Черныш
д. ф. - м. н.
Короновс
Александрович



Александрович

«28» апреля 2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе Татаринцевой Елены Александровны на тему
**«Полифункциональные сорбционные материалы на основе
модифицированных отходов промышленности для очистки вод»**,
представленной на соискание учёной степени доктора технических наук
по специальности 03.02.08 — Экология (химия и нефтехимия).

Актуальность темы диссертации. Диссертационная работа Татаринцевой Елены Александровны посвящена разработке научно обоснованных методов модифицирования промышленных отходов для получения полифункциональных композиционных сорбционных материалов для очистки вод химических и нефтехимических предприятий от нефти, нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов.

Решение такой сложной технологической проблемы требует, во-первых, разработки методологии создания композитных сорбентов на основе природного сырья, полимерных отходов, гальванических шламов, углерода с применением порофоров, во-вторых, важным аспектом деятельности в этом направлении является снижение материальных затрат, связанных с производством сорбционных материалов при сохранении их технико-экономических показателей на уровне лучших отечественных и мировых аналогов.

В связи с этим, тема диссертационной работы Е. А. Татаринцевой является **актуальной** для развития фундаментальных представлений, необходимых при решении комплексной проблемы по созданию композитных сорбентов на основе техногенных отходов и решению целого ряда экологических проблем, включающих утилизацию разнообразных технологических отходов и их очистку сорбционными методами от различных поллютантов.

Актуальность темы исследования подтверждается вхождением её в планы научно–исследовательских работ Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А. «Разработка энергосберегающих технологий очистки и обеззараживания воды, почвы, переработки и утилизации отходов агропромышленного комплекса и методов контроля биосферных объектов», а также при выполнении Госзадания Минобрнауки РФ № 5.1566.2014/К в 2014–2016 гг. «Кинетические закономерности и механизмы процесса извлечения поллютантов из сточных вод и почв с помощью природных и модифицированных сорбентов и энергии внешних физических полей» и при реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно–технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы» по теме проекта: «Разработка и внедрение инновационных биотехнологий переработки микроводорослей *Chlorella sorokiniana* и ряски *Lemna minor*» (соглашение № 14.587.21.0038, от 17 июля 2017 г.), уникальный идентификатор проекта RFMEFI58717X0038.

Структура диссертационной работы. Диссертационная работа Е. А. Татаринцевой, выполненная в Саратовском государственном техническом университете имени Гагарина Ю. А, по содержанию и структуре полностью отвечает требованиям научно-квалификационной работы на соискание ученой степени доктора технических наук. Она изложена на 425 страницах и содержат 109 рисунков и фотографий, 99 таблиц, состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы, содержащего 499 наименований. Приложения содержат методологические материалы, графики, акты испытаний и внедрения, технические условия на полученную продукцию.

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, приведены основные положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация работы, описаны структура, объем и личный вклад автора в получении результатов, изложенных в диссертации.

В **первой главе** проанализирована научно-техническая и патентная литература по теме научного исследования, проведен анализ количественного и качественного состава отходов химической промышленности и сточных вод, рассмотрены основные источники загрязнения водных объектов ионами тяжелых металлов, нефтепродуктами и современные способы очистки загрязненных вод. Показано, что в последние годы все большее внимание уделяется сорбционному методу очистки, как одному из наиболее эффективных. Проанализированы научные исследования отечественных и зарубежных авторов по разработке сорбционных материалов, в том числе на основе отходов промышленности, широко используемых в процессах водоочистки от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов, в том числе на основе отходов промышленности, оценены их достоинства и недостатки.

На основании проведенного анализа литературы сформулированы основные задачи и выбраны объекты исследования.

Во второй главе представлены объекты, методы исследования и применяемые средства измерения. В качестве объектов исследования выбраны: модельные растворы, содержащие различные концентрации ионов тяжелых металлов (ИТМ) (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}), нефти и нефтепродуктов (НП); модельные системы воды и пленки НП на ее поверхности; производственные сточные воды (СВ) предприятий г. Саратова и Энгельса; полиэтилентерефталат (ПЭТФ) и полиэтилен (ПЭ), гальванический шлам (ГШ) ООО «Роберт-БОШ-Саратов» (г. Энгельс), термообработанная остаточная биомасса (ТОБ) *Chlorella sorokiniana*; сорбционные материалы, изготовленные на основе модифицированных вторичных материальных ресурсов (ВМР).

Описаны электрохимические и физико-химические методы исследования (инверсионная хроновольтамперометрия, фотометрия, ИК-спектроскопия, рН-метрия, растровая электронная микроскопия, титриметрический анализ, газовый анализ определения удельной поверхности). Рассмотрены характеристики и возможности использованного в работе современного оборудования (вольтамперометрический анализатор «Экотест-ВА» с электродом «3 в 1», концентратомер нефтепродуктов КН-3, спектрофотометр «Промэколаб ПЭ 5300 В», ИК-спектрометр «VarianScimitar 1000», сканирующий электронный микроскоп MIRA 2 LMU, дериватограф Q-1500 D системы Paulic-Paulic-Erdey, оптический световой микроскоп «АХЮ imager 2.0», анализатор жидкости рН-метр-иономер «Эксперт-001», анализатор сорбции газов Quantachrome NOVA, анализатор наночастиц марки «MalvernZetasizerNano ZS» и др.

При математическом моделировании процессов очистки сточных вод использованы методы статистической обработки результатов.

В третьей главе представлены технологические решения получения сорбентов различного состава путем физической и химической модификации отходов химической промышленности и результаты исследования их структурных, физико-химических и сорбционных свойств. Изучены закономерности процессов сорбции растворенных и эмульгированных нефтепродуктов из водных сред в статических и динамических условиях и с поверхности воды.

В четвертой главе представлены результаты исследования химического состава разработанных сорбционных материалов и сорбционной очистки воды от ионов тяжелых металлов (ИТМ).

В пятой главе представлены принципиальные технологические схемы и технологические рекомендации производства разработанных сорбционных материалов, способы их регенерации и использования.

В шестой главе представлены расчеты эколого-экономического эффекта от применения разработанных сорбционных материалов в процессах очистки вод от ИТМ и НП. Показано, что характеристики предлагаемых сорбционных материалов

находятся на уровне существующих сорбентов на рынке, а по некоторым показателям даже превосходят их.

Новизна полученных результатов. В целом, научная ценность полученных соискателем результатов состоит в существенном развитии методологии создания композиционных сорбентов на основе производственных отходов и разработке методов сорбционной очистки водных объектов различного назначения. К наиболее важным результатам работы, характеризующим ее научную новизну, следует отнести следующие:

1. Предложен новый способ утилизации отходов полиэтилентерефталата с получением сорбционного материала с мезопористой структурой путем фазоинверсионного формования из раствора с применением растворителя бензилового спирта и пластификатора дибутилфталата; а также модификацией полиэтилентерефталата с использованием наполнителей порофоров, терморасширенного и окисленного графитов. Установлено, что полученные сорбенты обладают гидрофобностью, плавучестью (до 96 и более часов) и активно извлекают из загрязненных вод как ионы тяжелых металлов (хемосорбция), так и нефтепродукты (физическая адсорбция) до предельно допустимых значений.

2. Установлено, что сорбционный материал, полученный фазоинверсионным методом из отходов полиэтилентерефталата, может быть успешно использован в качестве полимерного связующего для изготовления композиционных таблетированных сорбционных материалов, наполненных терморасширенным или окисленным графитами и обладающих нефтеемкостью 7 и 15 г/г, соответственно.

3. Предложен новый способ формирования более пористой структуры композиционных сорбционных материалов путем терморасширения окисленного графита непосредственно в полимерной матрице в процессе изготовления (по сравнению с введением терморасширенного графита), что приводит к повышению удельной поверхности в 1,3 раза и сорбционной емкости по отношению к нефтепродуктам ~ в 5 раз.

4. Для ликвидации загрязнения воды нефтью и нефтепродуктами впервые предложены гидрофобные композиционные магнитосорбенты на основе ферритизированного гальваношлама, легко удаляемые с поверхности воды с помощью внешнего магнитного поля. Определены условия ферритизации гальваношлама и выбраны рациональные составы магнитосорбентов.

5. Установлен хемосорбционный механизм очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов новым композиционным сорбционным материалом на основе термически модифицированной остаточной биомассы микроводорослей *Chlorella sorokiniana* совместно с терморасширенным графитом и связующим биополимером хитозаном.

6. Изучены термодинамические характеристики процесса адсорбции растворенных и эмульгированных нефтепродуктов в статических условиях

разработанными сорбентами и установлен физический неактивированный моно- и полимолекулярный механизм взаимодействия нефтепродуктов с их поверхностью.

Практическая значимость результатов исследования.

1. Разработан практический подход к решению проблемы утилизации отходов полимеров и шламов гальванических производств с получением полифункциональных сорбционных материалов, обеспечивающий минимизацию антропогенного воздействия химических и нефтехимических отраслей промышленности на экосистемы.

2. Предложены технологические решения по применению порофоров, терморасширенного или окисленного графитов для формирования пористой структуры композиционных сорбционных материалов на основе отходов полиэтилентерефталата.

3. Разработана технология получения сорбционного материала на основе ПЭТФ фазоинверсионным методом (патент РФ № 2590999).

4. Получены композиционные сорбционные материалы с применением углеродсодержащих компонентов (терморасширенный графит, термообработанная остаточная биомасса) и биополимера хитозана для очистки вод от ионов тяжелых металлов: Cu(II), Pb(II).

5. Разработаны составы магнитосорбентов на основе ферритизированного гальваношлама для очистки поверхностных и сточных вод от нефти и нефтепродуктов.

6. Предложены принципиальные технологические схемы получения композиционных сорбентов и магнитосорбентов, установлены способы их регенерации и утилизации после использования в процессе очистки сточных и поверхностных вод предприятий химического и нефтехимического профиля.

7. Рассчитан предотвращенный экологический ущерб водным ресурсам при использовании предлагаемых полифункциональных сорбционных материалов; и землям за счёт утилизации отходов.

8. Разработанные адсорбционные материалы апробированы и планируются к внедрению на предприятиях Саратовского региона: ООО ЭПО «Сигнал» (г. Энгельс), ООО НПП «Полипластик» (г. Энгельс), МУП «Энгельс-Водоканал» (г. Энгельс), ПАО «Саратовский НПЗ» (г. Саратов) и др.

9. Результаты работы используются в учебном процессе СГТУ имени Гагарина Ю. А. на кафедре «Природная и техносферная безопасность» при чтении лекций, выполнении лабораторных, курсовых, выпускных квалификационных работ, магистерских и кандидатских диссертаций.

Достоверность полученных данных и выводов обеспечивается использованием современных сертифицированных методик измерений, государственных стандартов, анализом возникающих при этом случайных погрешностей, анализом применимости теоретических положений, используемых для обработки результатов измерений. Экспериментальные исследования

выполнены с применением современного оборудования и средств измерения, методик количественного и качественного химического анализа с применением высокочувствительных экспериментальных методов. Полученные результаты не противоречат данным других авторов. Выводы и научные положения аргументированы, прошли апробацию на научных конференциях и опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации. Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в академических институтах: Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, и в высших учебных заведениях: Воронежском государственном университете, Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова, Российском химико-технологическом университете им. Д. И. Менделеева, Саратовском национальном исследовательском государственном университете имени Н. Г. Чернышевского, Уральском федеральном университете имени первого президента России Б. Н. Ельцина, Национальном исследовательском Томском государственном университете, Кубанском государственном университете.

Результаты исследования хорошо опубликованы и прошли всестороннюю апробацию: опубликовано 50 работ, из них 17 статей в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, а также входящих в международные базы цитирования Web of Science и Scopus, получен патент РФ на изобретение, доложены и обсуждены на 20 Международных и Всероссийских симпозиумах, форумах и конференциях.

Автореферат диссертации адекватно отражает содержание диссертационной работы.

Принципиальных **замечаний** нет. Однако при чтении диссертации возникают некоторые вопросы, замечания и пожелания:

1. Ферритизацию гальваношлама (ГШ) проводили с целью обезвреживания отхода, имеющего 3 класс опасности, а также для дальнейшего использования ферритизированного гальваношлама (ФГШ) в качестве сорбционного материала для очистки воды от ИТМ и как магнитную составляющую при изготовлении композиционного сорбционного материала (КСМ). Присутствующие в гальваношламе ионы никеля, хрома, меди и др. также относятся к 3 классу опасности отхода для окружающей среды. Их удаление из ГШ осуществлялось последовательной кислотно-щелочной обработкой. Как в дальнейшем утилизировались осажденные гидроксиды металлов (Ni, Cr, Mn, Cu, Zn)?

2. При разработке сорбентов на основе термообработанной остаточной биомассы (ТОБ) для улучшения технологических, физико-механических и

сорбционных свойств ТОВ гранулировали совместно с ТРГ, используя в качестве связующего хитозан. Оценку сорбционных свойств полученного сорбента диссертант проводил на модельных растворах, содержащих ионы свинца (II) и ионы меди (II). Используя в качестве связующего хитозан – химическое соединение, обладающее высокими хемосорбционными свойствами, было бы интереснее проверить сорбционные свойства полученного сорбента на других объектах, например, органических красителях.

3. В выводе 6 указывается, что «проведенный расчет термодинамических и кинетических показателей процессов адсорбции растворенных НП позволил доказать механизм физической не активированной адсорбции нефтепродуктов на всех разработанных сорбционных материалах». Ни в диссертации, ни в автореферате ни каких кинетических параметров, кроме кинетических кривых процесса адсорбции, мною не обнаружено. Что имел ввиду диссертант под термином «кинетический показатель»?

4. В таблице 3.30 (в диссертации) приведены значения энергии адсорбции масла И-20А на сорбенте КСМ-1, рассчитанной по формуле (3.5). Для расчета необходимо знание коэффициента активности, связанного с энергией адсорбции. Как он рассчитывался?

5. В приложении много места уделено статистической обработке результатов. Но это все известные вещи.. Хорошо, что диссертант этим воспользовался. Но стоило ли этому столько места уделять в диссертации?

Отмеченные недостатки и замечания не снижают общей научной и практической значимости выполненных Е. А. Татаринцевой исследований.

Диссертационная работа Татаринцевой Елены Александровны соответствует следующим пунктам паспорта специальности 03.02.08 – Экология (химия и нефтехимия):

4.2. Исследования в области экологической безопасности производственных объектов легкой, текстильной, химических и нефтехимических отраслей промышленности.

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.

4.9. Разработка систем управления отходами производства и потребления предприятий легкой, текстильной, химических и нефтехимических отраслей промышленности.

Таким образом, диссертационная работа Татаринцевой Елены Александровны на тему «Полифункциональные сорбционные материалы на

основе модифицированных отходов промышленности для очистки вод» по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости полностью соответствует требованиям пп. п. 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований, изложены новые научно обоснованные технические, технологические решения, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие экологической безопасности страны, а её автор, Татаринцева Е. А., заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора технических наук по специальности 03.02.08 — Экология (химия и нефтехимия).

Отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на заседании кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского» 20 апреля 2021 г., протокол № 9.

Отзыв составил:

Фамилия, имя, отчество: Казаринов Иван Алексеевич

Учёная степень: доктор химических наук (02.00.05 - электрохимия)

Учёное звание: профессор

Место работы: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

Должность: заведующий кафедрой физической химии

Сайт организации: <http://www.sgu.ru>

Электронная почта: kazarinovia@mail.ru

Почтовый адрес: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83, корп. 1,
Институт химии

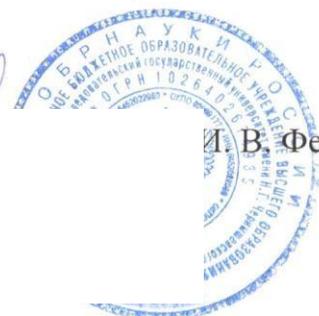
Телефон: +7 (8452) 51-64-13

Заведующий кафедрой физической химии
д.х.н., профессор


Казаринов Иван Алексеевич

Подпись профессора Казаринова И. А.
заверяю:

Ученый секретарь СГУ



И. В. Федусенко