

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Байкальский
институт природопользования Сибирского
отделения Российской академии наук
доктор географических наук, профессор РАН



Е.Ж. Гармаев

2018 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук на диссертационную работу Макаровой Ирины Алексеевны «Снижение экологической опасности смазочно-охлаждающих жидкостей стабилизацией углеродными нанотрубками и утилизацией отработанных эмульсий», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 03.02.08 – экология (химические науки).

Актуальность темы диссертационного исследования.

Диссертационная работа Макаровой И.А. направлена на решение актуальной экологической проблемы, связанной с загрязнением окружающей среды смазочно-охлаждающими жидкостями (СОЖ), содержащими нефтепродукты и другие соединения. Утилизация отработанных СОЖ представляет собой серьезную проблему, а применяемые реагентные методы приводят к вторичному загрязнению. Кроме того, в процессе эксплуатации и при хранении СОЖ подвергаются микробиологическому повреждению (биодетериорации), приводящей к сокращению срока службы и потере эксплуатационных свойств. Поэтому, разработка новых бактерицидных материалов для защиты СОЖ и экологобезопасных методов их обезвреживания является весьма важным направлением. В связи с этим, диссертационная работа Макаровой И.А., направленная на минимизацию негативного воздействия СОЖ на окружающую среду с использованием

углеродных нанотрубок бактерицидного действия и модифицированных сорбентов, является актуальной.

Основные научные результаты и их значимость для науки и практики. Диссертационная работа структурирована по классической схеме и включает введение, обзор литературы, объекты и методы исследования, результаты и их обсуждение, заключение, выводы, список литературы. Материал изложен на 122 страницах машинописного текста, содержит 41 рисунок и 11 таблиц. Список литературы включает 179 наименований.

Во введении автором обоснована актуальность и необходимость проведения исследований по теме диссертации, представлена степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи, определены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, дана характеристика использованной методологии и методов исследования, представлены положения, выносимые на защиту, соответствие паспорту специальности, обоснованность и достоверность научных результатов, апробация работы, декларирован личный вклад автора в диссертационную работу.

В первой главе, обзоре литературы, проведен анализ современного состояния проблемы обезвреживания и утилизации СОЖ. В первых трех разделах дана общая характеристика СОЖ, описаны их состав и свойства, негативное воздействие на природные экосистемы, раскрыта проблема микробиологического повреждения СОЖ. Следующие разделы посвящены анализу литературных данных о механизмах антимикробного действия углеродных нанотрубок и бактериальной коррозии металлов при воздействии биоповрежденных СОЖ. Далее автором описаны известные методы утилизации отработанных СОЖ и методы их защиты от микробиологического повреждения (физические, механические, химические, биохимические). Сделан вывод о перспективности поиска и исследования современных эффективных антимикробных добавок СОЖ, отвечающих установленным требованиям. Для защиты СОЖ от биоповреждения и их утилизации выделены сорбционные методы с использованием наноуглеродных

материалов и природных сорбентов и приведены литературные данные об их использовании для адсорбционной очистки и обеззараживания жидкостей различной природы. Далее приведен детальный обзор методов получения, модифицирования (функционализации), свойств и применения углеродных нанотрубок. На основе проведенного литературного анализа сделано заключение о перспективности использования углеродных нанотрубок для обеззараживания СОЖ и природных сорбентов для безреагентной утилизации их отработанных эмульсий.

Во второй главе, экспериментальной части, описаны объекты и методы исследования. Объектами исследования определены многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), эмульсии смазочно-охлаждающих жидкостей, природные сорбенты (природные минералы Ульяновской области – диатомит, опока, цеолит). Приведены подробные методики функционализации поверхности МУНТ карбоксильными группами и четвертичными аммониевыми солями, методики модифицирования природных минералов и проведения процессов сорбции, методики определения степени биоповреждения СОЖ и класса опасности отработанного сорбента – цеолита. Представлены использованные в работе физико-химические методы анализа (рентгенофазовый анализ, термогравиметрический анализ, сканирующая электронная, просвечивающая электронная и атомно-силовая микроскопия, ИК-спектроскопия, методы рентгеновского малоуглового рассеяния и комбинационного рассеяния, азотная порометрия, атомно-абсорбционная спектрометрия, спектрофотометрия).

В третьей главе представлены результаты исследований и их обсуждение. Методом химического осаждения из паровой фазы (МОСVD) при найденных оптимальных условиях синтезированы МУНТ с чистотой 98%, средним диаметром 40-60 нм и длиной в несколько десятков мкм. Методом электронной и атомно-силовой микроскопии продемонстрированы топология и профиль поверхности полученных МУНТ, а также их внутренняя полость.

Методом РФА показано присутствие в МУНТ карбида железа и железа с содержанием менее 2 мас. %. Оптимизированы условия термоокислительной обработки МУНТ, проведена функционализация их поверхности карбоксильными группами с использованием усовершенствованной методики и доказано их образование. Изучена термическая стабильность, дисперсность и агломерация функционализированных МУНТ. Поверхность карбоксилированных МУНТ далее функционализирована четвертичными аммониевыми солями, содержащими триэтаноламин и метилдиэтаноламин, в результате чего получены новые МУНТ, модифицированные азотсодержащими группами. Установлено, что исходные и функционализированные МУНТ обладают обеззараживающим действием. При их введении в эмульсии СОЖ время до начала биоповреждения увеличивается в 6 и более раз по сравнению с исходной эмульсией. При введении 0,1 мас. % МУНТ в биоповрежденную СОЖ снижается степень их бактериальной контаминации и коррозионная агрессивность. Выявлено, что при этом наиболее эффективными бактерицидами являются нанотрубки, модифицированные триэтаноламином. Также показано, что при введении МУНТ в биоповрежденную СОЖ наблюдается восстановление биорезистентности эмульсии. Так, результаты качественного ТТХ-теста показали, что после контакта МУНТ (даже при низкой концентрации 0,00025 %) с зараженной СОЖ в течение 24 ч достигнуто снижение балла биоповреждения до нуля, означаящем полную инактивацию микроорганизмов.

Исследование сорбционных свойств МУНТ показало, что они являются эффективными адсорбентами по отношению к ионам тяжелых металлов (на примере цинка и меди). Для утилизации же отработанных СОЖ в работе применены природные сорбенты – цеолит, диатомит и опока. Изучены сорбционные свойства исходных и модифицированных сульфатом алюминия сорбентов по отношению к нефтепродуктам и тяжелым металлам, получены изотермы адсорбции, определена степень извлечения данных поллютантов. На

основе полученных результатов предложена безреагентная схема утилизации отработанной эмульсии СОЖ с применением модифицированных диатомита, опоки и цеолита. Очистка воды на двух адсорберах позволяет снизить концентрацию нефтепродуктов и ионов цинка и меди до 0,5-0,7 мг/л и 0,3-0,4 мг/л, соответственно. При этом утилизированное масло и очищенная вода могут быть использованы повторно, что предотвращает вторичное загрязнение. Показано, что по фитотоксическому действию отработанные эмульсии СОЖ являются отходами 3 класса опасности, а отработанный цеолит после утилизации СОЖ является отходом 4 класса опасности.

В заключении приводится краткий анализ полученных в работе результатов. По результатам исследований сделано 4 вывода, которые характеризуются новизной и не вызывают сомнений.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые:

- 1) Проведена функционализация поверхности многостенных углеродных нанотрубок четвертичными аммониевыми солями, содержащими этаноламинные фрагменты, и получены эффективные бактерицидные средства для инактивации микрофлоры, поражающей СОЖ.
- 2) Установлено снижение микробиологического повреждения и коррозионной активности СОЖ при введении в них многостенных углеродных нанотрубок. Это позволило автору предложить новую СОЖ, характеризующуюся стабильностью и устойчивостью к биопоражению (Патент РФ № 2649010).
- 3) По фитотоксичности обоснован класс опасности отработанного цеолита после безреагентной утилизации отработанных эмульсий СОЖ.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации. Автором получены новые знания в области синтеза, модифицирования и применения многостенных углеродных нанотрубок для обеззараживания смазочно-охлаждающих жидкостей и повышения их устойчивости к биоповреждению. Полученные модифицированные СОЖ

рекомендуются для применения на предприятиях машиностроения. Предложенная схема утилизации отработанных СОЖ может быть использована при разработке или усовершенствовании методов очистки сточных вод от нефтепродуктов и тяжелых металлов на машиностроительных предприятиях как Ульяновской области, так и других субъектов.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Полученные автором результаты и сделанные выводы соответствуют цели и задачам диссертационной работы. Методики исследования, нормативная и теоретическая база корректны. Достоверность результатов подтверждена использованием комплекса современных физико-химических методов анализа, качественным иллюстративным материалом, публикациями в рецензируемых научных журналах и патентом РФ. По теме диссертации опубликовано 11 печатных работ, среди которых 6 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ (включая 2 статьи в журналах, индексируемых в базах цитирования Web of Science и Scopus), и патент РФ.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. В обзоре литературы (раздел 1.3) для более полного представления о микробиологическом повреждении СОЖ следовало подробнее описать видовой состав микроорганизмов и механизмы их воздействия.

2. Для получения многостенных углеродных нанотрубок в работе применен метод химического парофазного осаждения из смесей металлоорганических (катализатор) и углеводородных соединений (метод МОСVD). Чем обусловлен выбор ферроцена и толуола среди множества металлоорганических и углеводородных соединений?

3. В главе 3 (стр. 84) сделано предположение, что обеззараживающее действие углеродных нанотрубок по отношению к смазочно-охлаждающим жидкостям обусловлено адсорбцией на них микроорганизмов. Следовало более подробно обсудить как адсорбцию, так и другие возможные механизмы бактерицидного действия.

4. Не ясны последующие действия с углеродными нанотрубками после проведения процессов обеззараживания. В главе 3 (стр. 93) при описании утилизации отработанных эмульсий имеется только фраза «Очищенная от МУНТ и механических примесей эмульсия...». Каким способом производится очистка от МУНТ и используются ли они повторно?

5. В работе исследованы процессы адсорбции ионов цинка и меди на углеродных нанотрубках (раздел 3.5.1). Чем обоснован выбор этих металлов?

6. Желательно было бы подробнее описать сорбционные свойства нанотрубок по отношению к СОЖ.

7. После разделения эмульсии СОЖ (раздел 3.5.3.) концентрация нефтепродуктов в воде составила около 30 мг/л, а концентрации цинка и меди – 6,8 и 5,7 мг/л. Каковы были при этом исходные концентрации данных поллютантов? В этом же разделе не указано, каким образом (из каких графических зависимостей) определяли оптимальные дозы диатомита, опоки и цеолита и в каких единицах они выражены.

8. Из предложенной схемы утилизации отработанной СОЖ (раздел 3.5.4) неясно, какой же сорбент является более эффективным или предпочтительным для технологического использования, какова его дозировка, каков объем поступающей на утилизацию эмульсии. Судя по степени извлечения нефтепродуктов (табл. 11. с. 92), это диатомит, а по разделению эмульсии на водную и масляную фазы – опока (рис. 39, стр. 93). До каких нормативов доводится очистка водной фазы?

9. Следовало бы дать русскоязычные подписи к осям на рисунках 10, 22, 23, 29, 35 и 36.

Заключение. Приведенные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы, выполненной на высоком уровне. Автором выполнен большой объем экспериментальной работы и получены результаты, имеющие большую научную и практическую ценность. Диссертационная работа Макаровой И.А. является актуальной, законченной научно-квалификационной работой с обоснованными научными

положениями и выводами, обладающими несомненной научной новизной. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 03.02.08 – экология (химические науки) в пункте «Прикладная экология». Автореферат соответствует содержанию диссертационной работы.

Диссертационная работа соответствует требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Макарова Ирина Алексеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 03.02.08 – экология (химические науки).

Диссертация заслушана, а отзыв обсужден и одобрен на расширенном заседании лаборатории инженерной экологии БИП СО РАН, протокол № 6 от 02 июля 2018 г.

Старший научный сотрудник
лаборатории инженерной экологии
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Байкальского института
природопользования Сибирского отделения
Российской академии наук,
доктор химических наук,
Специальность 03.02.08 –
Экология (химические науки)

Матафонова Галина Георгиевна

Секретарь заседания,
старший научный сотрудник,
кандидат технических наук

Сизых Марина Романовна

670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6
Телефон: +7(3012)433068, 89021602568,
Факс: +7(3012)434115, E-mail: ngal@binm.ru



Матафонова Г.Г.
Сизых М.Р.

ученый секретарь БИП СО РАН, к.х.н.
Пинтаева Е.Ц.
20 18 г.