

## ОТЗЫВ

официального оппонента Сальникова Антона Васильевича

на диссертационную работу

Кетова Юрия Александровича

«Утилизация щелочных отходов сероочистки нефтехимических предприятий с получением экологически безопасных продуктов», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии)

Диссертационная работа Кетова Юрия Александровича посвящена решению экологической проблеме – защите объектов окружающей среды от токсичных отходов сероочистки нефтехимических предприятий.

**Актуальность работы.** Щелочные методы сероочистки (например процесс MEROX) являются наиболее эффективным «инструментом» для очистки сернистых углеводородных потоков, демонстрируя неизменную эффективность в широком диапазоне параметров. Однако, рациональная утилизация отходов таких процессов является отдельной масштабной проблемой. На современном этапе развития химии и нефтехимии к процессам управления отходами предъявляются высокие требования обеспечению экологической безопасности на уровне мировых стандартов. Использование ресурсного потенциала таких отходов и вовлечение их в производственную систему носит приоритетный характер по сравнению с нейтрализацией или с захоронением в соответствии с общепринятыми принципами устойчивого развития и циркуляционной экономики. В связи с вышесказанным, актуальность диссертационной работы Ю.А. Кетова, имеющей целью разработку технических решений по утилизации щелочных отходов сероочистки нефтехимических предприятий с получением экологически безопасных продуктов, позволяющих снизить техногенную нагрузку на окружающую среду, не вызывает сомнений.

Тема диссертации соответствует паспорту специальности 03.02.08 - Экология (в химии и нефтехимии): 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».

Диссертация состоит из введения, шести глав, списка литературы и приложения; занимает 121 страницу машинописного текста, содержит 40 рисунков, 3 таблицы. Литературный список включает 117 источников.

*Первая глава* диссертации представляет собой литературный обзор научных работ по выбранной тематике. Рассмотрены вопросы образования щелочных отходов сероочистки нефтехимических предприятий, состав отходов и причины опасности для окружающей среды, ресурсный потенциал и методы утилизации, а также и возможного вторичного использования данных отходов. Подробно освещены основные методы утилизации щелочных отходов сероочистки с использованием их ресурсного потенциала для получения различных продуктов.

*Вторая глава* содержит описание применяемых материалов, исследовательского оборудования и методик. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений и обеспечивается применением современных приборных комплексов и аналитических методов. Следует отметить соответствие инструментального оборудования, методологии исследований, численных методов обработки результатов актуальному мировому уровню.

В *третьей главе* приводятся результаты определения экологической опасности сернисто-щелочного раствора и продуктов его взаимодействия с аморфным оксидом кремния, как в виде силикагеля, так и в виде природного минерала - трепела. Автор предлагает и обосновывает техническое решение по утилизации щелочных отходов сероочистки с образованием безопасного гранулированного материала и окислением до диоксида серы (II) высокотоксичных сераорганических соединений. Экспериментально доказана экологическая безопасность полученного гранулированного материала.

Для расширения областей применения полученного гранулированного силикатного материала автор высказывает предположение о возможности снижения плотности получаемого материала для чего рассматривает технические решения в *четвертой главе*. На основании исследования взаимодействия аморфного оксида кремния со щелочью автор приходит к выводу о необходимости повышения для образования при термообработке ячеистой структуры силиката массового соотношения NaOH/трепел до



0,20÷0,25 в исходной смеси. В связи с невозможностью увеличения концентрации гидроксида натрия в исходном растворе, автор предлагает оригинальное решение снижения доли трепела в композиции за счет разбавления порошком натрий-кальциевого стекла.

В работе приводятся результаты экспериментов по исследованию кинетики расширения полученного сырьевого материала в условиях термопластичного состояния, что позволило подобрать оптимальные условия для синтеза ячеистого материала.

Проведенные исследования позволили автору в *пятой главе* предложить технологическую схему утилизации щелочных отходов сероочистки с получением в результате утилизации двух материалов: тяжелых гранул насыпной плотностью 1200÷1250 кг/м<sup>3</sup> и легких гранул насыпной плотностью 250÷400 кг/м<sup>3</sup>. В диссертации представлены технологическая схема и материальный баланс процесса утилизации сернисто-щелочных отходов. Приводятся результаты практической реализации предложенных технических решений, подтвержденные актом внедрения.

В *шестой главе* приводятся результаты исследования свойств материалов, полученных в процессе утилизации сернисто-щелочных отходов. Тяжелый гранулированный материал рассмотрен, как техногенный грунт, а легкий гранулированный материал, как сорбент нефтепродуктов и как наполнитель для композиционных материалов.

Для тяжелого гранулированного материала установлены гранулометрический состав, выявлены зависимости плотности сухого грунта от его влажности при уплотнении и коэффициента пористости от действующего давления, а также проведены испытания на одноплоскостной срез. В результате установлено, что полученный материал может применяться, как техногенный грунт для устройства неответственных технологических отсыпок.

Исходя из строения гранул и соответствующих свойств, автор рассматривает возможность применения легкого гранулированного материала, полученного из сернисто-щелочного отхода, в качестве двух продуктов: сорбента и легкого наполнителя в композиционных материалах.

В результате представленных результатов исследований автор показывает, что сорбционная емкость материала сопоставима с емкостью товарных сорбентов и продукт может быть рекомендован для очистки поверхности водных объектов от нефтепродуктов в качестве сорбента по



причине допустимости его неоднократной регенерации и циклического использования, а также его хорошей плавучести.

При рассмотрении применения ячеистого гранулированного материала как заполнителя в композитах выявлен эффект контролируемого разрушения гранул, позволяющий повышать плотность упаковки сферического пористого заполнителя существенно выше, чем это допускается для моноячеистого заполнителя. В результате показана возможность получения композиционных материалов с высокой степенью заполнения и высокими эксплуатационными характеристиками. Полученный композиционный материал сравним по свойствам с существующими аналогичными теплоизоляционными материалами.

В *заключении* автор приводит выводы и дает рекомендации по результатам проведенной исследовательской работы и практического результата проведенных исследований. Далее в диссертации приводится список использованной литературы и в приложении представлен акт внедрения.

**Научная новизна работы** заключается в разработке способа утилизации щелочных отходов сероочистки путем их взаимодействия с аморфным оксидом кремния, что позволяет использовать ресурсный потенциал щелочи и снизить класс опасности со второго до пятого с получением экологически безопасных продуктов; установлении механизма утилизации сернисто-щелочного отхода сероочистки в процессе его взаимодействия с аморфным оксидом кремния и последующей термообработки, приводящий к образованию силикатного материала и окислению в оксид серы (IV) высокотоксичных соединений серы (II); определении условий утилизации сернисто-щелочного отхода сероочистки путем его взаимодействия при температуре выше 700°C с природным аналогом аморфного оксида кремния – трепела, обладающего наноразмерной транспортной пористостью и невысокой стоимостью, и получением безопасного продукта в виде техногенного грунта; определении условий утилизации сернисто-щелочного раствора с получением легкого гранулированного продукта, заключающиеся в добавлении в сырьевую смесь с трепелом порошка стекла в количестве 81÷85 масс. %, как инертного заполнителя, для достижения соотношения (масс.) NaOH/трепел до 0,20÷0,25 и последующей обработки заготовок при температуре 780°C в течение не менее 25 минут; доказательстве возможности



использования полученного материала в качестве сорбента нефтепродуктов и легкого заполнителя в полимерных композиционных материалах.

**Теоретическая и практическая значимость** заключается в установленных закономерностях утилизации щелочных отходов сероочистки нефтехимических предприятий с получением экологически безопасных продуктов и в разработке технологий, направленных на предотвращение негативного техногенного воздействия на окружающую среду.

Предложенные методы позволяют использовать ресурсный потенциал щелочных отходов сероочистки нефтехимических предприятий с получением экологически безопасных продуктов, также снизить класс опасности образующихся газообразных продуктов, что в целом приведет к снижению негативного воздействия на окружающую среду и здоровье населения.

#### **На защиту выносятся:**

1. Результаты исследования токсикологической опасности сернисто-щелочных отходов с отнесением их ко второму классу опасности и обоснование недопустимости их размещения в окружающей среде без утилизации с получением экологически безопасных продуктов.

2. Оценка ресурсного потенциала для получения экологически безопасных продуктов.

3. Результаты исследования токсикологической безопасности и физико-механических свойств материала, получаемого при термообработке сернисто-щелочного отхода нефтехимии с аморфным оксидом кремния.

4. Способ утилизации сернисто-щелочного отхода нефтехимии путем взаимодействия с аморфным оксидом кремния в форме трепела с последующей грануляцией и термической обработкой не ниже 700°C с получением экологически безопасного продукта – техногенного грунта.

5. Результаты исследования утилизации сернисто-щелочных отходов с получением легкого ячеистого гранулированного продукта с насыпной плотностью 250-400 кг/м<sup>3</sup>.

6. Обоснование возможности использования легкого ячеистого гранулированного продукта, в качестве сорбента нефтепродуктов с емкостью от 0,12 до 0,81 г углеводорода на грамм сорбента, что соответствует характеристикам применяемых товарных сорбентов на основе песка, глины и диатомитов.

7. Обоснование возможности использования легкого ячеистого гранулированного продукта, в качестве заполнителя при получении



композиционных материалов с удельным весом от 465 кг/м<sup>3</sup>, пределом прочности от 1,76 МПа и соответствующим коэффициентом теплопроводности от 0,092 Вт/(м·К), что соответствует характеристикам применяемых теплоизоляционных материалов, например, газобетона.

Обоснованность и достоверность основных положений, выводов и рекомендаций диссертации не вызывает сомнений, т.к. в работе использованы современные методы определения токсичности, а также многочисленные физико-химические методы.

Содержание работы Кетова Ю.А., внутреннее единство и стиль диссертации свидетельствуют о написании автором работы самостоятельно. Новые научные результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты, касающиеся предложенных технических решений по переработке щелочных отходов сероочистки нефтехимических предприятий с получением экологически безопасных продуктов, свидетельствуют о личном вкладе автора диссертации в науку.

Количество и полнота публикаций соответствует предъявляемым требованиям. Основные научные результаты диссертации опубликованы в рецензируемых научных изданиях. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Диссертация носит прикладной характер, на основании проведенных экспериментальных исследований предложена универсальная принципиальная блок-схема технологии и полученные автором научные результаты апробировались на реальном производстве, на предприятии ООО «Буматика» (г. Пермь).

Результаты, полученные в диссертационной работе, могут быть интересны для специалистов в области защиты окружающей среды и переработки отходов, в том числе заинтересованных в получении новых товарных продуктов.

**Достоинства работы.** Автору удалось, в основном, предложить способы по переработке щелочных отходов сероочистки нефтехимических предприятий с получением экологически безопасных продуктов, ведущие к снижению как объемов накопления данных типов отходов, так и к уменьшению токсичных выбросов при их утилизации. При этом была решена не только проблема значительного снижения экологической нагрузки на окружающую среду, но и разработаны технические решения для производства новых продуктов, решения апробированы в промышленных условиях.



Безусловным достоинством работы является то, что предлагаемые в диссертации разработки автора носят инновационный характер.

Тем не менее, по диссертации Кетова Ю.А. имеется ряд замечаний.

#### ***Замечания по оформлению работы.***

1. При оформлении диссертации автору следовало бы обращать внимание на оформление рисунков. Например, на рисунке 4.11 шкала абсцисс имеет размерность в градусах Кельвина, в то время как остальные рисунки и текст имеют размерность в градусах Цельсия, а на рисунке 6.6. и 6.7. надписи трудно читаются вследствие малого размера шрифта.

2. К сожалению, как в диссертации, так и в автореферате имеются неточности в тексте, орфографические и синтаксические ошибки, неудачные выражения и термины.

#### ***Основные недостатки и вопросы по содержанию работы.***

1. Часть обсуждаемой информации в литературном обзоре имеет пересекающийся, местами дублирующий характер. Вероятно, следовало тщательнее систематизировать данные.

2. Автором не приводится информация по объемам образующихся щелочных отходов сероочистки.

3. В автореферате и диссертации не приводятся сведения о предполагаемом методе очистки отходящих газов пилотной установки от оксида серы (IV).

4. Не в полной мере исследованы характеристики исходных щелочных отходов сероочистки в части химического состава и колебаний химического состава.

Имеются и другие замечания, не носящие принципиального характера. Сделанные замечания не изменяют общей высокой оценки проведенных исследований. Рецензируемая работа, представляет собой законченное в рамках поставленных задач научное исследование, в котором изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения и разработки, имеющие существенное значение для развития страны в области переработки щелочных отходов сероочистки, и соответствует паспорту специальности 03.02.08 — Экология (в химии и нефтехимии).

Хотелось бы: отметить, что недостатки и замечания теоретического плана в полной мере компенсируются практической значимостью полученных результатов исследования. На основании вышеизложенного, можно утверждать, что диссертационная работа имеет актуальную тему, степень

обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность и новизна не вызывают сомнений.

### **Заключение**

В целом диссертационная работа Кетова Юрия Александровича «Утилизация щелочных отходов сероочистки нефтехимических предприятий с получением экологически безопасных продуктов» соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N 842, и п.9 «Порядка присуждения ученых степеней в ПНИПУ», утвержденного ректором ПНИПУ 9 января 2018 года, в работе содержится решение научной задачи, имеющей значение для инженерной защиты окружающей среды, а автор диссертационной работы, Кетов Юрий Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии).

Я, Сальников Антон Васильевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Кетова Юрия Александровича, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент  
кандидат химических наук по специальности  
02.00.13 – Нефтехимия и 02.00.04 – Физическая  
химия, научный сотрудник ФГБУН  
«Федеральный исследовательский центр  
«Институт катализа им. Г. К. Борескова  
Сибирского отделения Российской  
академии наук»

Сальников  
Антон Васильевич

Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия,  
630090, тел. 8 (383) 330-76-70, E-mail: [salnikov@catalysis.ru](mailto:salnikov@catalysis.ru)

Подпись заверяю

Учёный секретарь ИК СО РАН,  
кандидат химических наук



Казаков  
Максим Олегович