

## ОТЗЫВ

официального оппонента  
на диссертационную работу  
Кетова Юрия Александровича  
на тему «**Утилизация щелочных отходов сероочистки нефтехимических предприятий с получением экологически безопасных продуктов**»,  
представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии)

Представленная на оппонирование диссертационная работа Кетова Ю.А. состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы и приложения. Работа изложена на 121 странице машинописного текста, содержит 40 рисунков и 3 таблицы, список литературы включает 117 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

*Актуальность* диссертационного исследования Кетова Ю.А. определяется тем, что в нем показана возможность использования сернисто-щелочных сточных вод нефтехимических производств путем рекуперации в малотоксичные и экологически безопасные продукты, которые могут найти применение в качестве техногенных грунтов, сорбента нефтепродуктов и компонента композиционных материалов.

Научное исследование Кетова Ю.А., несомненно, имеет научную новизну и практическую значимость.

*Научная новизна* диссертации заключается в разработке способов рекуперации сернисто-щелочных сточных вод нефтехимических производств, путем взаимодействия последних с оксидом кремния при повышенных температурах с получением экологически безопасных продуктов, имеющих применение в различных отраслях промышленного производства.

**Практическая значимость** диссертационного исследования Кетова Ю.А. заключается в обосновании способа рекуперации сернисто-щелочных сточных вод с получением экологически безопасных продуктов промышленного назначения. Результаты диссертационного исследования нашли применение в виде пилотной установки по производству техногенных грунтов из сернисто-щелочных сточных вод производительностью по последним до 200 дм<sup>3</sup> в сутки.

Диссертация написана в классическом стиле. **В первой главе** дан аналитический обзор по теме диссертационного исследования. Автором, в частности, освещены литературные сведения по путям образования, токсичности и методам переработки сернисто-щелочных стоков. Также диссертантом проанализированы некоторые способы утилизации соединений серы органической и неорганической природы из сточных вод различных производств. Автором обобщена информация по использованию различных продуктов рекуперации сернисто-щелочных стоков в виде силикатных материалов, используемых в качестве сорбционных материалов для удаления нефтепродуктов из водных сред, и техногенных грунтов. Заканчивается глава выводами, в которых Кетов Ю.А. определяет цели и задачи диссертационного исследования.

**Во второй главе** приводятся сведения о методах исследований и материалах, применяемых в диссертационной работе. Автором использовались такие современные методы исследований как дифференциальный термический анализ и термогравиметрия, синхронная с масс-спектрометрией, электронная микроскопия. Токсичность определялась с использованием стандартных биологических тест-объектов.

**Третья глава** диссертации посвящена обсуждению полученных результатов. Первоначально автором исследовано взаимодействие сернисто-щелочного раствора с природным минеральным соединением, содержащем в

своем составе аморфный диоксид кремния – трепелом в соотношении 0,4 : 1 и окатывании в гранулы в тарельчатом грануляторе и последующем обжиге последних при температурах 450 °С и 700 °С. Очевидно, имеет место впитывание пористой поверхностью минерального соединения жидкости.

В последующем проводилось определение токсичности исходной сернисто-щелочной жидкости и полученных после взаимодействия с трепелом продуктов взаимодействия с использованием стандартных тест-объектов – низших рачков вида *Daphnia magna* Straus и простейших зеленых водорослей вида *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Vreb. Выявлено, что исходная сернисто-щелочная жидкость имеет 2 класс опасности, а полученные гранулированные продукты – 4 и 5 классы опасности.

Для определения химических превращений продуктов взаимодействия компонентов сернисто-щелочных сточных вод с SiO<sub>2</sub> при повышенных температурах, проводилось термогравиметрические исследования, совмещенные с масс-спектрометрией отходящих газов. Для этого проводились пропитка силикагеля с сернисто-щелочным раствором и определялись массы компонентов в отходящих газах. По полученным данным делается вывод, что нагревание полученной композиции в среде воздуха приводит к нейтрализации щелочного компонента в составе стоков и образованию полисиликата натрия и окислению сернистых соединений в составе сернисто-щелочных сточных вод. Ранее диссертантов выявлено, что содержание NaOH и серы в составе исследуемых сточных вод составляет 8,6 % и 1,4 %, соответственно.

Констатируя тот факт, что стоимость силикагеля довольно высока, диссертант обосновывает использование минерального аналога последнего – трепела. В этой связи делается вывод о возможности получения ячеистого материала из трепела, пропитанного сернистыми сточными водами.

В результате исследования структуры полученных при обжиге при 450 °С и 700 °С продуктов пропитки трепела сернисто-щелочной сточной

жидкостью, выявлено, что полученные продукты имеют по данным электронной микроскопии ячеистую структуру приповерхностного слоя.

Учитывая тот факт, что основным поллютантом в составе сернисто-щелочных сточных вод является NaOH (8,6 %) в *четвертой главе* диссертации автором исследовались вопросы силикатообразования при взаимодействии гидроксида натрия с аморфным оксидом кремния. Для этого, в модельных условиях, последние подвергались смешению и полученный продукт исследовался методами ДТА и ТГА. Кроме того, учитывая тот факт, что при обжиге смеси трепела с сернисто-щелочными стоками образуется углерод при обугливание органической составляющей в составе стоков, в смесь дополнительно вводился пироуглерод. Выявлено, что в интервале температур от 700 °С до 850 °С количество образующихся газов составляет в случае смеси без углерода 0,72 % масс., в присутствии последнего – 1,05 %. Делается вывод, что данное обстоятельство может способствовать вспениванию композиции с созданием материалов ячеистой структуры. Задачей является необходимость удержания образующихся при термическом воздействии газов в структуре получаемого материала.

Автором ставилась задача получения полисиликатного материала с ячеистой структурой. Для этого диссертант исследовал зависимость плотности силикатного материала от соотношения гидроксида натрия и трепела. Выявлено, что с увеличением соотношения NaOH/трепел, плотность материала существенно снижается и что в формировании ячеистой структуры главенствующую роль имеет соотношение названных реагентов.

Как выявлено Кетовым Ю.А., соотношение между содержанием щелочи в сернисто-щелочной сточной жидкости и диоксидом кремния в трепеле мало, что делает невозможным получение материала с низкой плотностью. В этой связи диссертант предложил вводить в полученную композицию измельченный порошок натрий-кальциевого стекла, в результате чего получены легкие гранулы с насыпной плотностью, что удовлетворяет требованиям поставленной

задачи. Структуры полученных материалов автор снабдил микрофотографиями сколов и разрезов полученных гранул для достоверности и подтверждения выводов.

Кроме того, диссертантом исследована кинетика расширения получаемого ячеистого материала на основе гидроксида натрия, трепела и измельченного стекла. В результате выявлено, что для получения легкого ячеистого гранулированного материала из сернисто-щелочных сточных вод путем пропитки последними трепела и добавления измельченного стекла необходима температура 780 °С и продолжительность обжига не менее 25 минут. Глава заканчивается выводами.

В **пятой главе** диссертантом приводится технологическая блок-схема процесса и материальный баланс процесса утилизации сернисто-щелочных стоков с получением гранулированных ячеистых материалов различной плотности.

В **шестой главе** предлагаются пути использования полученных гранул различной плотности. Так, автором материал с высокой плотностью предлагается использовать в качестве техногенных грунтов для отсыпок. Приведены физико-механические показатели полученного материала, которые позволяют отнести его по консистенции к пылеватым пескам.

Легкие ячеистые гранулы, ввиду их высокой плавучести и низкой плотности, автор исследовал в качестве сорбционного материала для удаления нефтепродуктов, таких как гексан, изооктан, толуол, пар-ксилол и изоамиловый спирт из водных модельных сред. Выявлено, что наименьшая сорбционная емкость – 0,1 г/г наблюдается по гексану, по остальным углеводородам – несколько выше, причем наибольшее значение названного параметра наблюдается по изоамиловому спирту. Кроме того, выявлена возможность многократного применения использованного сорбционного материала после термической обработки при температуре 550 °С.

Также диссертантом рассмотрена возможность полученного материала в качестве заполнителя различных композиционных материалов.

Глава традиционно заканчивается выводами по проделанной работе.

**В заключении** представлены основные результаты и выводы по диссертационной работе.

**В приложениях** представлены: акт о внедрении результатов диссертационной работы по утилизации сернисто-щелочных сточных вод нефтехимических производств на пилотной установке производительностью 200 дм<sup>3</sup> стоков в смену и использовании полученного материала в качестве техногенного грунта.

*Ошибки и замечания по диссертационной работе*, которые обнаружены и возникли в процессе ознакомления с диссертацией:

1. Автор сернисто-щелочные сточные воды называет термином «отходы». Однако, исторически сложилось, что отходами называют твердые по агрегатному состоянию побочные образования после технологического процесса. Правильно будет в данном случае называть жидкую часть обессеривания углеводородного сырья «сточными водами» или «сернисто-щелочными жидкими отходами».
2. Не приведены данные об источнике образования сернисто-щелочных сточных вод, исследуемых в диссертационной работе. Диссертантом не приведены физико-химические показатели исходного сернисто-щелочного стока, кроме содержания NaOH и общей серы. В частности, количество органической составляющей, которое в дальнейшем превращается в углерод при термообработке, неизвестно. Нет данных по значению ХПК сернисто-щелочной сточной жидкости.
3. Неправильно названы физико-химические методы, используемые в работе. Например, «хромато-масс спектроскопия», на самом деле носит название «хромато-масс спектрометрия».

4. Стр. 42. Структура полученного материала путем пропитки трепела сернисто-щелочными сточными водами и последующей тепловой обработки носит предположительный характер. Было бы уместно использовать соответствующие физико-химические методы анализа структуры соединений, например, рентгеновскую дифрактометрию и др.
5. Легкий ячеистый материал, полученный диссертантом, предложено использовать, в частности, в качестве сорбционного материала для извлечения углеводов из водных сред. В таком случае, необходимо привести такие показатели сорбентов, как общая площадь поверхности, суммарный объем пор, если есть возможность – размеры пор и др.
6. Неплохо было бы более конкретно проработать вопрос очистки отходящих газов, а не общими рекомендациями.
7. В диссертации используются устаревшие размерности, не рекомендованные системой СИ. Например, объем указывается в «литрах», а не в «дм<sup>3</sup>».
8. В тексте диссертации встречаются орфографические ошибки, неудачные фразеологические обороты. Например, на странице 18 «использование фталоцианина кобальта, как катализатора, позволяет значительно ускорить меркаптидов», на стр. 21 «...которые показывают высокие сорбционные характеристики, как для индивидуальных органических веществ, так и для смесей типа нефтепродуктов...». На этой же странице «Обработка растительных сорбентов кислотами путем обработки поверхности кислотами приводит...» и др. Принято, что названия живых объектов на латыни, как правило, пишутся курсивом.
9. Список использованной литературы оформлен с отступлением от требований ГОСТа 7.5-2008. Ссылка 93 включает в себя наименования литературного источника на русском языке и англоязычной версии, что недопустимо. Ссылка 103 – аналогично. Ссылки 79 и 116 – на один и тот же источник.

Следует отметить, что указанные ошибки относятся, в основном, к оформительской части диссертационной работы и не снижают значимости диссертационного исследования.

Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы. В автореферате приведены основные результаты, цели, задачи исследования и выводы. Опубликованные автором научные работы (5 статей в журналах из списка Scopus и Web of Science и 5 – в других изданиях) и автореферат полностью раскрывают основные положения и выводы диссертационного исследования.

***Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.*** Результаты диссертационной работы рекомендуются к использованию на предприятиях нефтехимического комплекса, на которых образуются сернисто-щелочные сточные воды, а также предприятий дорожной отрасли, высокомолекулярных соединений и предприятий, занимающихся утилизацией разливов углеводородов из водных сред.

### **Заключение**

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 изложены новые научно обоснованные технологические решения по утилизации сернисто-щелочных сточных вод нефтехимических предприятий с получением экологически безопасных материалов, имеющие существенное значение для развития страны, 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, Шайхиев Ильдар Гильманович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Кетова Юрия Александровича, и их дальнейшую обработку.

**Официальный оппонент**

доктор технических наук по специальности 03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии), заведующий кафедрой Инженерной экологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», заслуженный эколог Республики Татарстан



Шайхиев Ильдар  
Гильманович

РФ, Республика Татарстан,  
г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, ФГБОУ ВО «КНИТУ»,  
тел. (843)231-40-97, E-mail: ildars@inbox.ru

Подпись Мухометов И. Г.  
удостоверяется.  
Начальник И. Г.  
« 28 »

