

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «Иркутский национальный
исследовательский технический
университет»

Кононов А.М.

Февр 2021 г.



ведущей организации

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет»
на диссертационную работу

Кетова Юрия Александровича на тему

**«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)

Актуальность темы исследования

Современная нефтехимическая промышленность остается одной из наиболее экологически опасных отраслей промышленности, отходы которой представляют повышенную опасность для объектов окружающей среды. Продолжается рост добычи тяжелых высокосернистых углеводородов с содержанием сераорганических соединений до 50-80 ppm. При этом, основные легкие серосодержащие соединения - сероводород, низкомолекулярные меркаптаны и сероуглерод, относятся к высокоопасным веществам второго класса опасности.

Стандартная для многих нефтехимических предприятий процедура очистки серосодержащего углеводородного сырья от соединений серы раствором щелочи приводит к образованию токсичных сернисто-щелочных сточных вод, которые сами по себе представляют высокую экологическую опасность, как по причине присутствия в них сераорганических соединений, так и вследствие высокой концентрации щелочи. Размещение и попадание щелочных отходов сероочистки в объекты окружающей среды недопустимо. Поэтому задача утилизации щелочных отходов сероочистки с получением безопасных для окружающей среды продуктов является весьма актуальной.

Щелочные отходы сероочистки являются одним из крупнотоннажных отходов химических и нефтехимических производств и образуются при очистке пиролизических

газов от сероводорода и диоксида углерода раствором гидроксида натрия. Стоки формируются на ряде процессов: при очистке сжиженных газов, в производстве низших олефинов, при очистке керосиновых и бензиновых фракций и ряде других процессов нефтехимии. Щелочные отходы сероочистки обладают двумя источниками экологической опасности: они содержат токсичные соединения серы (II), преимущественно сераорганического типа и обладают высоким рН, обусловленным высоким содержанием в растворе гидроксида натрия. Поэтому сброс этих отходов в окружающую среду недопустим даже при условии разбавления и сернисто-щелочные отходы требуют обязательной утилизации с получением безопасных продуктов.

Наиболее широко применяемым в настоящее время методом утилизации щелочных отходов сероочистки является ректификация и концентрация сераорганических соединений и нейтрализация щелочи. Однако нейтрализация щелочи исключает использование материального потенциала отходов, поэтому целесообразно и закономерно при утилизации щелочных отходов сероочистки, вовлекать материальную составляющую ресурсного потенциала в виде гидроксида натрия в производственную систему для производства новых продуктов в соответствии с общепринятыми принципами устойчивого развития и циркуляционной экономики.

Использование щелочей, входящих в состав отходов сероочистки как вторичных материальных ресурсов обеспечит снижение отрицательного воздействия на окружающую среду и снизит их негативное влияние, приведет к снижению затрат на производство и повысит капиталоемкость химических и нефтехимических производств.

Учитывая экологическую опасность для окружающей среды процессов утилизации щелочных отходов сероочистки нефтехимических предприятий, разработку и совершенствование методов проектирования технологических систем, обеспечивающих минимизацию антропогенного воздействия на окружающую среду объектов и продуктов утилизации таких отходов, является актуальной задачей.

В диссертационной работе рассматривается возможность снижения класса опасности сернисто-щелочных отходов с получением новых продуктов.

Анализ структуры и содержание диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, списка цитируемой литературы, который содержит 117 ссылок, и приложения; занимает 121 страницу машинописного текста, содержит 40 рисунков и 3 таблицы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, ставятся цель и задачи исследования, представлены научная новизна и выносимые на защиту основные положения, описаны степень достоверности и практическая значимость исследований,

приводятся данные об апробации результатов, о структуре и объеме диссертации. Обсуждаются основные положения работы.

В первой главе диссертации приведен аналитический обзор существующих научно-технических источников литературы. Рассмотрены вопросы образования сернисто-щелочных отходов. Обсуждаются причины токсичности таких отходов и их высокая экологическая опасность. Рассмотрены методы утилизации сераорганических соединений и щелочей. Описаны методы окисления соединений серы (II) до соединений серы (IV). Показано, что щелочные отходы сероочистки обладают двумя источниками экологической опасности: наличием в их составе сераорганических соединений и сильной щелочи. Предложено использование ресурсного потенциала щелочей для их переработки в безопасные продукты.

Во второй главе представлены характеристики щелочных отходов сероочистки и методики экспериментальных исследований. Представлены методика определения токсичности растворов и методика определения нефтеемкости и влагоемкости. Описаны использованные в исследованиях методы электронной микроскопии, синхронной дифференциальной термогравиметрии и определения прочностных характеристик материалов.

В третьей главе исследуется экологическая опасность сернисто-щелочных отходов и предлагается техническое решение по снижению класса опасности. Приводятся результаты токсикологического исследования и обсуждается исследование процессов нейтрализации аморфным оксидом кремния щелочных отходов сероочистки.

Щелочной отход сероочистки является токсичным отходом и относится ко второму классу опасности, поэтому его размещение в окружающей среде недопустимо. Предложен метод утилизации сернисто-щелочных отходов взаимодействием с аморфным оксидом кремния с последующей термообработкой. Полученный гранулированный материал является экологически безопасным, а токсичные соединения серы (II) при термообработке окисляются до оксида серы (IV).

Доказано, что получаемый гранулированный силикатный материал является экологически безопасным и может размещаться в окружающей среде без ограничений. Полученный в результате утилизации сернисто-щелочных стоков гранулированный материал имеет плотность $1200 \div 1250 \text{ кг/м}^3$, что ограничивает его области применения. Предложены пути снижения плотности получаемого продукта.

В четвертой главе приводятся результаты исследований переработки щелочного отхода сероочистки с получением легкого ячеистого силикатного сорбента. Автором установлено, что для достижения невысокой плотности получаемого силикатного

материала, необходимо соотношение гидроксида натрия к аморфному оксиду кремния в форме минерала трепела не ниже $0,20 \div 0,25$. В исследуемом сернисто-щелочном растворе указанное соотношение ниже данного предела, а снизить количество трепела в композиции не представляется возможным вследствие расслоения. Поэтому автор предлагает добавлять в смесь порошок готового стекла, снижая тем самым долю трепела до требуемых значений. В результате автору удастся получить из щелочного отхода сероочистки и порошка трепела и стекла легкие ячеистые гранулы с насыпной плотностью $250-400 \text{ кг/м}^3$.

Для оптимизации структуры легкого ячеистого материала и получения исходных данных по термообработке сырья были проведены кинетические эксперименты по расширению сырцовых масс в условиях термопластичного состояния стекла. Экспериментально установлено, что для получения легкого ячеистого материала из сульфитно-щелочного отхода и аморфного оксида кремния с добавлением дисперсного стекла необходима термообработка заготовок при температуре 780°C в течение не менее 25 минут.

В пятой главе приводится технологическая схема утилизации сернисто-щелочных отходов с использованием их ресурсного потенциала и получением двух безопасных гранулированных материалов, тяжелого и легкого.

Предложенные технологические решения были реализованы на практике в пилотном масштабе для утилизации щелочного отхода сероочистки и получения тяжелого гранулированного материала на одном из предприятий Пермского края о чем имеется соответствующий акт внедрения. Для проектирования пилотной установки по утилизации сернисто-щелочных отходов производительностью 200 литров в смену, был составлен материальный баланс процесса и полученные данные приняты за для проектирования очистной установки по удалению диоксида серы из отходящих газов.

В ходе утилизации щелочного отхода сероочистки по первому варианту происходит удаление из сырцовых гранул сераорганических соединений в виде паров воды, оксида углерода (IV) и оксида серы (IV), а полученные тяжелые гранулы являются экологически безопасными и могут быть использованы в качестве техногенного грунта.

По второму варианту, позволяющему синтезировать легкие гранулы и отмеченному на схеме серым цветом, трепел дополнительно смешивается с порошком натрий-кальциевого стекла. Полученные сырцовые гранулы подвергаются термообработке в барабанной печи при температуре $760 \div 780^\circ\text{C}$ в течение $15 \div 20$ минут до образования легкого ячеистого гранулированного материала за счет газообразования при термопластичном состоянии силиката. В процессе термообработки происходит окисление

сераорганических соединений, полученный материал также является экологически безопасным и, вследствие невысокой плотности, может быть использован в качестве сорбента нефтепродуктов или заполнителя композиционных материалов.

В **шестой главе** рассматривается применение продуктов, полученных в ходе утилизации сернисто-щелочных отходов. Тяжелый гранулированный материал был рассмотрен, как техногенный грунт, а легкий гранулированный материал, как сорбент нефтепродуктов и как заполнитель для композиционных материалов.

По результатам исследований установлено, что гранулированный материал может быть использован, как техногенный грунт применимый для устройства неответственных технологических отсыпок, к которым не предъявляются требования по несущей способности и деформативности.

При утилизации сернисто-щелочных отходов в виде легкого ячеистого гранулированного материала показана возможность применения полученного продукта в качестве сорбента и легкого заполнителя в композиционных материалах.

Несмотря на существенные отличия в пределе насыщения легкого гранулированного ячеистого продукта в отношении различных веществ, сорбционная емкость материала сопоставима с емкостью товарных сорбентов и продукт рекомендуется для очистки поверхности водных объектов от нефтепродуктов в качестве сорбента по причине допустимости его неоднократной регенерации и циклического использования, а также его хорошей плавучести.

В случае применения легкого гранулированного материала в качестве заполнителя в композиционных материалах обнаружен эффект контролируемого разрушения поверхностного слоя гранулированного полиячеистого материала при сжатии без разрушения целостности гранул. Этот эффект позволяет повышать плотность упаковки сферического полиячеистого заполнителя существенно выше, чем это допускается для моноячеистого гранулированного заполнителя. Полученные при контролируемом напряжении сжатия при синтезе композиционные материалы с легким гранулированным заполнителем показали прогнозируемое изменение коэффициента теплопроводности. Полученные материалы по теплоизоляционным характеристикам сопоставимы с известными материалами.

В заключении представлены основные результаты и выводы по работе. Выводы соответствуют поставленным задачам, они содержательны и имеют научную ценность.

Научная новизна

- Разработан способ утилизации сернисто-щелочных отходов, заключающийся в их взаимодействии с аморфным оксидом кремния, позволяющий использовать ресурсный

потенциал щелочи и снизить класс опасности со второго до пятого с получением экологически безопасных продуктов.

- Установлен механизм 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). Методами биотестирования доказана экологическая безопасность полученного материала.
- Впервые определены условия 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.
- Определены условия 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. Доказана возможность использования полученного материала в качестве сорбента нефтепродуктов и легкого заполнителя в полимерных композиционных материалах.

Достоверность научных результатов и выводов обеспечивается применением как широко апробированных, так и оригинальных методов и методик экспериментальных исследований, осуществленных в том числе на средствах измерений и оборудовании, прошедшем государственную поверку (аттестацию) в аккредитованных испытательных лабораториях (центрах). При получении новых данных и исследованиях новых составов проводилось необходимое число измерений, обеспечивающих получение результатов в интервале доверительной вероятности 0,95.

Реализация и внедрение результатов работы.

Результаты работы апробированы на предприятии ООО «Буматика», что подтверждается актом о проектировании, изготовлении и пуске пилотной установки утилизации щелочных отходов сероочистки, производительностью 200 л в смену с получением гранулированного экологически безопасного материала.

Полнота опубликованных основных результатов диссертации в научных изданиях

Автореферат и публикации автора достаточно полно отвечают содержанию диссертации. По материалам диссертационной работы опубликовано 10 работ, из них 5

статей в журналах, входящих в международные реферативные базы CA, Scopus, Springer, WoS.. Полученные результаты полностью отражены в статьях в рецензируемых журналах и апробированы на научных конференциях.

Содержание диссертационной работы соответствует автореферату.

Новизна и значимость результатов для науки и производства выполненной работы сомнений не вызывают.

Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы

Результаты диссертации имеют значимость для развития технологий защиты окружающей среды и представляют интерес для специалистов, работающих в области переработки щелочных отходов сероочистки на предприятиях химической и нефтехимической отраслей промышленности. Работа может быть рекомендована для специалистов отделов защиты окружающей среды на предприятиях химической и нефтехимической отраслей промышленности, а также для использования в процессе обучения студентов и аспирантов при рассмотрении технологий защиты окружающей среды от щелочных отходов сероочистки.

Вместе с тем, по работе имеются **замечания и вопросы:**

1. В работе не указано, как предполагается утилизировать диоксид серы, образующийся в процессе окисления сераорганических соединений.

2. В работе указано: «сернисто-щелочные стоки по данным химического анализа в своем составе содержали $7,5 \div 9,6$ масс.% гидроксида натрия и $1,2 \div 1,6$ масс.% серы (II) для различных партий», но не уточняется, насколько в реальных условиях могут значения концентраций выходить за указанные пределы.

3. В диссертации отсутствует информация о химическом составе соединений серы в исследованных отходах. Хотелось бы уточнить, какие именно сераорганические соединения присутствовали в конкретных исследованных пробах, и может ли химический состав сераорганических соединений повлиять на результаты утилизации по предлагаемому методу?

4. На с. 34 диссертации приведен состав трепел Потанинского месторождения (Челябинская область), применявшегося в исследованиях. Чем объясняется тот факт, что сумма оксидов в составе трепела меньше 100%?

5. Насколько корректна замена в некоторых экспериментах силикагеля на трепел при условии, что содержание SiO_2 в трепеле составляет 76 масс.%?

6. В главе 4 предлагается для увеличения отношения NaOH /трепел в исходной смеси и получения ячеистого материала при термообработке добавлять в исходную смесь готовое натрий-кальциевое стекло. На стр. 61 приводятся характеристики материала, как

«порошок натрий-кальциевого силикатного стекла дисперсности менее 0,1 мкм». Как автор достигал такой дисперсности?

7. При описании практической реализации предложенной схемы утилизации щелочных отходов газоочистки автор приводит фото гранулированного продукта (рис. 5.4., с . 79), где гранулы имеют темный оттенок, а тот же материал, складированный на открытой площадке (рис. 5.5., стр. 79) представляет собой гранулы светло-коричневого цвета. Может ли такое изменение цвета со временем быть связано с изменениями в структуре материала, опасными для окружающей среды?

8. На стр. 81 автор приводит материальный баланс процесса утилизации щелочных отходов газоочистки и утверждает, что полученные данные «...могут быть приняты за основу для проектирования очистной установки по удалению диоксида серы из отходящих газов». Какой метод очистки от диоксида серы предполагается использовать?

9. В работе наблюдаются опечатки, незаконченные фразы, несогласованность слов и окончаний.

Отмеченные недостатки не влияют на общую положительную оценку работы Кетова Юрия Александровича и не снижают научную и практическую значимость исследования, выполненного на высоком научном уровне с использованием современного оборудования.

Заключение

Диссертационная работа Кетова Юрия Александровича на тему: «Утилизация щелочных отходов сероочистки нефтехимических предприятий с получением экологически безопасных продуктов» представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук соответствует паспорту специальности 03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии).

Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой изложены научно-обоснованные технические, технологические и эколого-экономические решения снижения антропогенного воздействия промышленных предприятий путем разработки термических способов утилизации кремнийсодержащих полимерных отходов с получением новых продуктов. Автореферат в достаточном объеме раскрывает содержание диссертационной работы.

Диссертация обладает научной новизной и практической ценностью и отвечает требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук в соответствии с п. 9 «Порядка присуждения ученых степеней в ПНИПУ», утв. ректором ПНИПУ от 09 января 2018 г. и п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней»,

утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842. Автор диссертационной работы, Кетов Юрий Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии).

Отзыв заслушан и одобрен на заседании кафедры «Обогащение полезных ископаемых и охрана окружающей среды имени С.Б. Леонова» ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет» (протокол № 2 от «27» октября 2021 года).

И.о. заведующего кафедрой
«Обогащение полезных ископаемых и
охрана окружающей среды
имени С.Б. Леонова»
ФГБОУ ВО «Иркутский национальный
исследовательский технический университет»
д.т.н, профессор

— Федотов Павел Константинович

Секретарь кафедры

Малишевская Елена Александровна

«27» октябрь 2021 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет»

Адрес:
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83
Телефон: +7 (3952) 405-100,
E-mail: info@istu.edu
Адрес официального сайта в сети «Интернет»: <http://www.istu.edu>

