

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора технических наук, профессора Стрелкова Александра Кузьмича
на диссертационную работу **Щукина Сергея Анатольевича** на тему «**Очистка природных сероводородных вод железо-кatalитическим методом**»,
представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальности 2.1.4 –водоснабжение, канализация,строительные системы
охраны водных ресурсов.

Актуальность темы исследования

В диссертационной работе отражена актуальная проблема подготовки питьевой воды из артезианских скважин, содержащих сероводородные загрязнения. Ранее существующие методы, такие как окисление с последующим фильтрованием и коагуляцией, являются трудно затратными и не экономически выгодными. В работе предлагается перспективный мембранный метод окисления в присутствии катализатора.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа представлена в одном томе объёмом 159 машинописных страниц, которые включают: 155 страницы основного текста, 19 таблиц, 34 рисунков, 28 страниц списка литературы, 165 наименований источников литературы, 6 приложений, 3 акта о внедрении результатов исследований и справка о применении результатов исследований.

Во введении обосновывается актуальность исследований, сформулированы цель и задачи, доказываются научная новизна и практическая значимость полученных результатов исследований, приводятся положения, выносимые на защиту, представлены результаты апробации работы.

В 1-й главе приведён анализ литературных источников показывающих обширное расположение залегания подземных артезианских вод, содержащих сероводород на южных в Центральной части РФ. В большинстве случаев предельно-допустимая концентрация (ПДК) сероводорода не соответствует СанПИН питьевой воды. Для достижения необходимого качества питьевой воды ее следует подвергать

очистки и удалению не допустимых загрязнений. В работе предложено использование безопасного кислорода воздуха при применении катализатора, что характеризуется малой скоростью химического процесса.

Во 2-й главе предложена методика приготовления модельной сероводородной воды, основываясь на концентрациях реальных природных (артезианских) сероводородных водах для проведения исследований в лабораторных условиях. Анализы на различные ингредиенты проводились согласно гостированным методикам.

В процессе работы над диссертацией была выполнена лабораторная установка для изучения влияния на процесс очистки и влияния каталитического окисления на различные факторы (исходная концентрация, времени контакта, pH- среды, расхода воздуха, температуры и др.)

В 3-й главе при исследовании католического метода очистки сероводородных вод были выявлены следующие процессы, такие как избыток катализатора и максимальный эффект очистки достигается при дозе гидроксида железа (3) 1100 мг/л, и дальнейшее увеличение дозы гидроксида железа в реакторе окислителю не увеличивает эффект очистки, при остаточной концентрации 800 мг/л.

Также выявлен не линейный характер влияния времени контакта сероводорода с катализатором на его остаточную концентрацию;

- эффект удаления сероводорода из воды зависит от времени пребывания раствора в реакторе- окислители и pH- среды, максимальный эффект очистки достигается при $t=0,5$ часа и $pH= 6,0 - 6,5$;

- ПДК сероводорода достигается в питьевой воде при дозе катализатора 500 мг/л, $pH= 6,0 - 6,5$, при дозе гидроксида железа (3) 1000 мг/л в диапазоне $pH= 6,0 - 7,5$;

- установлена влияние расхода воздуха на эффективность очисти, а с увеличением расхода воздуха происходит снижение остаточного сероводорода,

- выявлено влияние температуры раствора на эффект очистки .

Рассмотренные факторы исследовались в рамках полного факторного эксперимента второго порядка и приведено уравнение в виде полинома,

корреляционная зависимость определена, $R=0,96$.

В 4-й главе приведены основные закономерности железо-катализитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультрафильтрационным разделением потоков, которые разделяются на три основных критерия:

- изобарно-изотермическому потенциалу;
- числу соударений молекул, участвующих в реакции;
- pH среды.

Представлены химические формулы для слабокислых и нейтральных средах, а также отдельно представлены для слабощелочной среды.

Уточнено время контакта в железа для очистки воды от сероводорода в щелочной среде $t= 1,0$ час; в нейтральной и слабокислой среде $t=0,25 - 0,5$ часа.

На основании вышеизложенного показаны основные реакции связывания сероводорода с его переводом в нерастворимый сульфид железа – 1 этап; регенерация железа – 2 этап (при избытке окислителя). При определении количественных характеристик соотношения продуктов окисления сероводорода, выявлено преобладающее содержание тиосульфата в очищенной воде более $pH=7,5$. Данные диапазоны в слабощелочной среде являются рекомендуемыми, также указывается, что процессом можно управлять, прогнозируя количество и соотношение синтезируемых продуктов реакции.

В 5-й главе определены технологические параметры очистки сероводорода в природной воде, приведено описание технологического процесса, предложены рекомендуемые принципиальные технологические схемы в зависимости от исходных показателей очищаемой воды, выполнен технико-экономическая оценка эффективности предложенной технологии.

На основании результатов научных исследований разработана безотходная, энергоэффективная и экологически безопасная технология очистки природных сероводородных вод железо-катализитическим методом. Внедрение этой технологии позволит реализовать очистку воды от сероводорода с минимальными капитальными и эксплуатационными затратами с доведением качества воды по

суммарному сероводороду до установленных законодательством питьевых норм.

Выполненная технико-экономическая оценка и сравнение технологий очистки воды от сероводорода с применением железо-катализитического метода и традиционного варианта кондиционирования воды с применением метода химического окисления сероводорода гипохлоритом натрия. Сравнение приведенных затрат при производительности станции $2000\text{м}^3/\text{сут}$ показало, что годовой экономический эффект от реализации разработанной технологии составит 32025,65 тыс.руб при себестоимости 1 м^3 очищенной воды 32,3 руб.

Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций

Достоверность научных положений и выводов обоснована:

- применением классических положений, фундаментальных представлений а области очистки природных вод;
- теоретических положения аналитической химии;
- моделированием работы изученных водозаборных сооружений;
- статистической обработкой результатов экспериментальных исследований выполненных производственных условиях.

Достоверность результатов работы признана публикациями статей по теме диссертации в рецензируемых научных журналах в Российской Федерации.

Научная новизна диссертационной работы основана на решении основной задачи исследования, т.е. окисление кислородом воздуха сероводорода в присутствии катализатора и мембранные для разделения технологических потоков.

- на основании многофакторных экспериментов установлены критерии влияющие на процесс очистки в реакторе с мембранным разделением технологических потоков;
- на основании лабораторных и производственных экспериментов разработана технология очистки природной воды от сероводорода кислородом воздуха а реакторе - окислителе с ультрафильтрационным разделением потоков.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы основана на:

- теоретически обоснованы критерии и граничные условия процесса железо-кatalитического метода очистки природных вод, содержащих сероводород;
- определены факторы влияющие на окислительные процессы сероводорода кислородом воздуха, такие как: остаточная концентрация сероводорода; избыток дозы катализатора; время пребывания в реакторе- окислителе; pH среды; расход воздуха; температура.
- определена остаточная концентрация сероводорода в очищаемой воде от основных параметров процесса очистки и условий его проведения;
- разработаны основные технологические параметры удаления сероводорода с использованием кислорода воздуха;
- разработана технологическая схема с применением железо- каталитическим методом в реакторе с мембранным разделением технологических потоков;
- предложены варианты схем аппаратного исполнения технологии очистки воды от сероводорода;

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций диссертационной работы подтверждается результатами экспериментальных исследований. Изучен и использован накопленный опыт отечественных и зарубежных учёных в области очистки природных вод от сероводорода.

Все сформулированные в диссертационной работе положения согласуются с целью и задачами исследований:

- обосновано применение процесса железо- каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе с ультра-фильтрационным разделением технологических потоков;
- обоснован системный подход к моделированию процесса влияния различных факторов на окисление сероводорода в присутствии железосодержащего катализатора;
- даны обоснованные рекомендации предложенной ресурсосберегающей и экологически безопасной технологии очистки природных сероводородных вод железо- каталитическим окислением;

Комплекс выполненных теоретических и экспериментальных исследований в диссертационной работе позволил сделать обобщающие выводы и оценить итоги выполненного исследования:

- обоснован теоретически новый подход к решению проблемы удаления сероводорода из природных вод железо- каталитическим методом кислородом воздуха в реакторе с мембранным разделением потоков;
- проанализированы теоретические и экспериментальные исследования, основанные на полном двухфакторном анализе, которые влияют на процесс очистки сероводородной воды от времени контакта, pH- среды, расхода воздуха, температуры, исходной концентрации и др.;
- предложена технологическая схема и варианты схем аппаратного исполнения технологии очистки железо- каталитическим методом, учитывающим их качество и область применения;
- выполнен сравнительный технико-экономический анализ известных и приложенной технологии.

В заключении сформулированы основные выводы, полученные при выполнении диссертационного исследования и сделано их обобщение.

В целом диссертационная работа написана грамотно, содержит необходимое и достаточное количество иллюстративного материала. Текст диссертации оформлен с учетом правил научного цитирования, содержит ссылки на авторов и используемые материалы.

Автореферат диссертации полностью отражает содержание диссертационной работы.

Можно согласиться и поддержать предложения автора по перспективам дальнейшей разработки темы:

- рекомендовать предложенные технологические решения очистки сероводородных вод железо- каталитическим методом для проектирования новых станций очистки воды и реконструкции существующих водоочистных комплексов малых населенных пунктов и сельской местности;
- также данную технологию можно рассматривать для очистки сточных вод промышленных предприятий.

Замечания

1. В главе 3 приведено достаточно много исследований на модельных растворах сероводородной воды: по остаточной концентрации сероводорода, времени пребывания в растворе, дозе катализатора и другие, которые проводились при температуре $t=20-23$ °C. Хотя в главе 2, указывается температура реальной воды $t=15$ °C, а в таблице 2.1, приведена цифра $t=10,5$ °C. Возникают сомнения в высказывании, что температура не влияет?

2. Для экономической оценки технологии железо- каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в реакторе применялась формула (2.4), в которой не учтены затраты на электроэнергию?

3. В автореферате уравнение (1) и в диссертации уравнение (без номера, на стр. 60) отличаются буквенным написанием.

4. В главе 4, в пункте 4.1.4 - прописаны влияния pH среды на различные факторы, диссертация была бы более полной, если бы этот материал был представлен в виде классификации по pH среде для вод, содержащих сероводород.

5. В главе 4 на странице 103, представлены химические формулы, где над формулами прописано – в слабокислой и нейтральной среде, в слабощелочной среде. Было бы корректнее указать точное значение pH?

6. В главе 5 представлено сравнение технико-экономических показателей на производительность $2000\text{m}^3/\text{сут}$, было бы правильно произвести расчет и на другие расчетные расходы станций водоподготовки?

Высказанные замечания и вопросы не влияют на общую положительную оценку данной работы.

Заключение

Диссертационная работа **Щукина Сергея Анатольевича** является самостоятельно выполненной научно-квалификационной работой на актуальную тему, содержащей научные результаты, выводы и рекомендации, отличающиеся новизной. Диссертация на тему «**Очистка природных сероводородных вод железо-кatalитическим методом**» отвечает критериям, установленным

Положением о присуждении ученых степеней (постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.) для диссертаций, представленных на соискание ученой степени кандидата технических наук, а ее автор **Щукин Сергей Анатольевич** заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.1.4 — Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны водных ресурсов.

Официальный оппонент:

доктор технических наук,
профессор, заведующий кафедрой,
кафедра «Водоснабжение и
водоотведение» Академия
строительства и архитектуры,
Федеральное государственное
бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Самарский государственный
технический университет»

Стрелков Александр Кузьмич

«23 августа 2024г.

Адрес: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

E-mail: a19400209@yandex.ru

Тел.: +7-927-712-75-18



Сиргенова НК заверяю
Учёный секретарь федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Самарский государственный
технический университет»
Ю.А. Малиновская