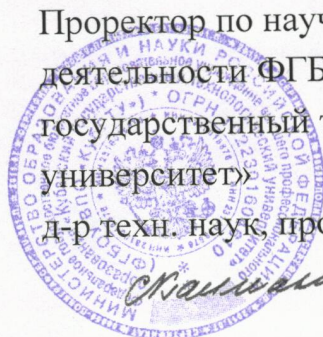


“УТВЕРЖДАЮ”

Проректор по научной и инновационной
деятельности ФГБОУ ВПО «Кубанский
государственный технологический
университет»

д-р техн. наук, профессор



С.А. Калманович

« 8 » декабря 2014 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет» на диссертационную работу Шаповал Е.В. на тему: «Происхождение, содержание полициклических ароматических углеводородов в нефтепродуктах и оценка их воздействия на окружающую среду», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности: 03.02.08 – экология (химические науки)

Актуальность темы диссертационной работы

Вопросы экологической безопасности топлив и процессов их использования особенно актуальны в связи с возросшими требованиями к автомобильным топливам и их гармонизацией с международными стандартами Евро-3 – Евро-5. Существующие на сегодняшний день промышленные технологии переработки нефтепродуктов не обеспечивают требуемого уровня качества, поэтому в составах бензинов оказываются термостабильные высокотоксичные примеси – полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), содержание которых в бензинах не нормируется. С точки зрения различных экспертиз по установлению происхождения нефтепродукта высокая термическая стабильность ПАУ может быть основой для установления характеристических признаков на основе устойчивых количественных соотношений отдельных углеводородов в их составе. Аналитический контроль ПАУ осуществляется различными вариантами хроматографических методов, но даже высокоинформативная

хромато-масс-спектрометрия не всегда может обеспечить достоверность результатов за счет схожести фрагментации и наложения фона углеводородной матрицы. Это обуславливает перспективность разработок в области оптимизации аналитических процедур по определению ПАУ в составе нефтепродуктов.

Диссертационная работа Шаповал Е.В. посвящена исследованию и оценке содержания ПАУ в нефтепродуктах различного происхождения, изучению их превращений в процессах взаимодействия с окружающей средой и неполного сгорания топлива в автомобильных двигателях. Разработка идентификационного признака для установления происхождения бензина в зависимости от технологии производства и исходного сырья на основе надежной аналитической информации обеспечит обоснованную оценку воздействия ПАУ на окружающую среду в процессе неполного сгорания топлива в двигателях внутреннего сгорания. С учетом поставленной цели и задач исследования можно констатировать, что данная диссертационная работа выполнена на весьма актуальную тему, результаты которой представляют несомненный теоретический и практический интерес.

Работа выполнялась в рамках выполнения Госзадания Минобрнауки России (проект № 4.873.2014/К от 18.07.2014 г.).

Новизна исследований и полученных результатов

В работе исследован значительный круг объектов как природного происхождения – нефти различных месторождений, – так и продуктов ее переработки разных производителей. Предложен эффективный хромато-масс-спектрометрический способ оценки содержания ПАУ в нефтях на основе оптимизации пробоподготовки с использованием метода твердофазной экстракции, что обеспечило повышение достоверности оценок за счет предварительного фракционирования и устранения мешающего влияния парафиновых углеводородов на масс-спектры трициклических конденсированных аренов. На основе информации о специфике компонентного состава ПАУ в зависимости от источника показана возможность дифференциации нефтепродуктов на природные и техногенного происхождения, содержащие фенантрен, антрацен и их производные.

Изучены процессы испарения, протекающие в бензинах для двигателей внутреннего сгорания при термическом воздействии, и на большом массиве экспериментальных данных установлено, что независимо от степени

испарения для каждой партии бензина отношение площадей пиков фенантрена и антрацена в них остается практически постоянным. Полученная статистика использована для обоснования идентификационного параметра для установления происхождения бензина в зависимости от технологии производства и исходного сырья.

Изучено изменение содержания ПАУ по цепи «нефть – бензин – продукты сгорания топлива в двигателе автомобиля» и проведена оценка воздействия ПАУ на окружающую среду.

Значение результатов диссертации для науки и производства

Предложенный в работе подход к количественной оценке содержаний ПАУ в нефтях, товарных автомобильных бензинах и продуктах их сгорания с использованием предварительного фракционирования повышает достоверность результатов анализа углеводородного сырья и продуктов его переработки, что обеспечивает повышение надежности оценок экологической безопасности производственных процессов, процессов потребления и утилизации нефтепродуктов. По результатам исследований термических превращений нефтепродуктов выявлены характеристические признаки, которые могут быть использованы для установления происхождения бензина в зависимости от типа технологического процесса и вида сырья. Установлено наличие ПАУ в автомобильных выбросах за счет неполного сгорания топлива и термических превращений углеводородов. Таким образом, практически показана необходимость нормирования содержания ПАУ в автомобильных бензинах, полученных по существующим, на сегодняшний день, технологиям.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа выполнена на кафедре аналитической химии ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», состоит из введения, аналитического обзора, главы «Экспериментальная часть и обсуждение результатов», выводов, списка использованной литературы из 166 наименований. Работа изложена на 120 страницах, содержит 63 рисунка и 12 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, представлены цели и задачи исследования, ее основное содержание.

В аналитическом обзоре обсуждаются вопросы происхождения,

источники поступления в окружающую среду и экотоксикологии ПАУ. Убедительно представлены масштабы загрязнения окружающей среды ПАУ, вклад различных источников, опасность этих соединений для природной среды и человека. Подробно рассматриваются особенности отбора и подготовки проб экологических объектов к анализу, проблемы идентификации ПАУ и основные методы их определения в объектах окружающей среды. На основе анализа литературных данных сформулирована цель работы: исследование происхождения и оценка содержания ПАУ в нефтепродуктах различного происхождения, изучение их поведения в процессах их взаимодействия с окружающей средой и неполного сгорания топлива в двигателях внутреннего сгорания. Для достижения поставленной цели автором были определены задачи исследования:

- анализ нефтей различных месторождений и нефтепродуктов для установления наличия и содержания в них ПАУ;

- исследование происхождения и оценка содержания ПАУ в бензинах различных производителей как товарных, так и измененных в процессе термического воздействия;

- разработка идентификационного признака для установления происхождения бензина в зависимости от технологии производства и исходного сырья;

- оценка воздействия ПАУ на окружающую среду в процессе неполного сгорания топлива в двигателях внутреннего сгорания;

- оценка содержаний ПАУ в окружающей среде в процессах термического воздействия на углеводороды.

В экспериментальной главе обсуждены вопросы происхождения нефтепродуктов в зависимости от качественного состава ПАУ и возможности на этой основе разработки идентификационных критериев. Теоретически и экспериментально обоснована, разработана и апробирована на реальных объектах схема пробоподготовки нефтепродуктов для определения ПАУ, включающая твердофазную экстракцию, обеспечивающую отделение ПАУ от матричных компонентов пробы. Для количественной оценки содержания индивидуальных ПАУ в составе нефтепродуктов методом хромато-масс-спектрометрии предложено в качестве вещества-стандарта использовать фенантрен и определены пересчетные коэффициенты, позволяющие интерпретировать полученные результаты по определению трициклических конденсированных аренов. Практически это означает возможность определения конкретных ПАУ по стандартному образцу фенантрена и

избавляет от необходимости хранения большого перечня стандартов.

С применением оптимизированной пробоподготовки методом хромато-масс-спектрометрии было установлено, что трициклические конденсированные арены представлены в образцах нефти и продуктах ее переработки фенантrenom и его моно-, ди- и три метилпроизводными. В группе монометилпроизводных фенантрена идентифицированы 3-метилфенантрен, 2-метилфенантрен, 9-метилфенантрен и 1-метилфенантрен. Отсутствие метильных групп в других положениях автор объясняет их отсутствием в природных источниках углеводородного ряда фенантрена при происхождении нефти. Анализируя фракции нефтепродуктов на разных стадиях перегонки нефти, автор доказывает, что фенантрен, антрацен и их производные образуются на стадии технологического процесса каталитического риформинга и, следовательно, являются ПАУ не нефтяного происхождения.

При интерпретации многочисленных результатов анализа нефтепродуктов различного происхождения автор демонстрирует глубокое знание особенностей процессов производства бензинов, аргументированно объясняет источники их наличия в конечном продукте и обосновывает таким образом необходимость нормирования ПАУ в автомобильных топливах. Исследование по определению ПАУ в нефтепродуктах, измененных в процессе их взаимодействия с окружающей средой, доказало наличие прямой связи между наличием этих соединений в выхлопных газах автомобилей и их количеством в автомобильных бензинах. Результаты анализов показали, что во всех образцах присутствуют би- и трициклические конденсированные арены, причем характер изменения отношения площадей их пиков в бензинах разных марок является индивидуальной характеристикой технологии переработки исходного сырья. Автор объясняет этот факт тем, что трициклические ароматические углеводороды в нефти представлены, главным образом, фенантrenom и его многочисленными метильными производными, тогда как антрацен образуется на этапе вторичной переработки нефти. Поэтому отношение концентраций фенантрена и антрацена позволяет судить о технологии переработки исходного сырья.

С учетом термической стабильности ПАУ, по результатам исследования термически измененных нефтепродуктов соискателем предложен идентификационный признак на основе отношений площадей пиков фенантрена и антрацена в различных образцах бензинов, претерпевших изменения во времени и при различных температурах. Установлено, что,

независимо от степени испарения, для каждой партии бензина отношение площадей пиков фенантрена и антрацена в них остается практически постоянным: 5.2 ± 0.5 для образца бензина марки АИ-92 и 7.5 ± 0.5 – для образца АИ-95.

На завершающем этапе исследования автор показывает результаты определения ПАУ в автомобильных выхлопах, подтверждая тем самым необходимость усиления требований к качеству автомобильных топлив с точки зрения экологической безопасности и необходимость совершенствования производственных процессов переработки нефти.

По рассматриваемой работе можно сделать следующие замечания:

1 В отсутствие стандартных образцов всех индивидуальных ПАУ (ди- и триметилпроизводных фенантрена и антрацена) доказательность полученных данных по их идентификации в составе нефтепродуктов требует дополнительного подтверждения.

2 Содержание ПАУ нормируется в атмосферном воздухе; как сопоставить полученные данные по содержанию ПАУ в выхлопных газах автомобилей и их ПДК в воздухе населенных мест.

3 Насколько корректно непосредственное использование фильтра АФА – ХА 20 с точки зрения сложного состава автомобильных выбросов (вода, оксиды азота, углерода, углеводороды).

4 В работе не приведены количественные данные, свидетельствующие о повышении качества результатов определения ПАУ в составе нефти и нефтепродуктов.

5 В работе имеются недочеты по оформлению.

Следует отметить, что сделанные замечания носят несущественный характер, поставленные цель и задачи исследования достигнуты, в работе представлен большой объем экспериментальных данных, грамотная интерпретация которых подтверждает обоснованность выводов и свидетельствует о достаточно высоком научном уровне представленной к защите работы. Диссертационная работа Шаповал Е.В. доказательно определяет экологическую проблематику процессов производства и использования автомобильных топлив и предлагает надежные варианты их аналитического контроля.

Основные результаты диссертации опубликованы в 7 научных публикациях (в том числе 3 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК при Минобрнауки России, 4 тезисов докладов на Всероссийских конференциях).

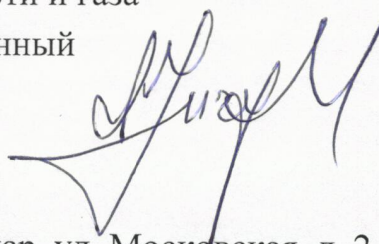
Практическая ценность диссертационной работы состоит в том, что соискателем изучено происхождение и проведена количественная оценка содержаний ПАУ в нефтях различных месторождений, товарных автомобильных бензинах и продуктах их сгорания и проведена оценка воздействия ПАУ на окружающую среду в процессе неполного сгорания топлива в двигателях внутреннего сгорания.

Структура и объем диссертационной работы, выводы и рекомендации, опубликованные соискателем научные статьи, а также автореферат аргументированы, отражают и подтверждают научные положения, рассматриваемые в данной диссертации. Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертационной работы.

Исходя из вышеизложенного, можно заключить, что диссертационная работа на тему: «Происхождение, содержание полициклических ароматических углеводородов в нефтепродуктах и оценка их воздействия на окружающую среду» является законченной научной квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне, соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Шаповал Елена Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 03.02.08 – Экология (химические науки).

Отзыв заслушан и обсужден на заседании кафедры технологии нефти и газа ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет» (протокол № 5 от 27.11.2014 г.).

Заведующий кафедрой технологии нефти и газа
ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный
технологический университет»,
д-р техн. наук, профессор



Ю.П. Ясьян

350072, Адрес организации: г. Краснодар, ул. Московская, д. 2
ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет»
Институт нефти, газа и энергетики
Кафедра технологии нефти и газа
Тел. 8(988)2471096
E-mail: yasiyan@yandex.ru

