

*На правах рукописи*



**НЕРЕТИН ДЕНИС АНАТОЛЬЕВИЧ**

**ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЙ СПОСОБ  
ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОТХОДОВ ОДОРИЗАЦИИ  
ПРИРОДНОГО ГАЗА**

03.02.08– Экология (в химии, нефтехимии)

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Уфа – 2016

Работа выполнена на кафедре «Химия и технология органических соединений азота» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет».

Научный руководитель: кандидат химических наук  
**Пименов Андрей Александрович.**

Официальные оппоненты: **Тунакова Юлия Алексеевна,**  
доктор химических наук, доцент,  
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ», заведующая кафедрой «Общая химия и экология»;

**Сафаров Айрат Муратович,**  
доктор технических наук,  
ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», доцент  
кафедры «Прикладная экология».

Ведущая организация: ПАО «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке».

Защита состоится «14» декабря 2016 г. в 16:00 на заседании диссертационного совета Д 212.289.03 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте [www.rusoil.net](http://www.rusoil.net).

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Абдульминев Ким Гимадиевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Значительная часть отходов химической и нефтехимической промышленности содержит в своём составе различные сероорганические соединения. Процессы образования отходов, их спектр – разнообразны: щелочные стоки очистки сырья газофракционирующих установок, шламы очистки оборудования, отходы одоризации природного газа. Их обезвреживание требует специфичных процессов переработки по причине высокой токсичности и пожарной опасности. В наибольшей концентрации сероорганические соединения содержатся в отходах на установках одоризации природного газа, что обусловило особое внимание к ним.

Одоризация является важным фактором обеспечения безопасности использования природного и сжиженного газа. Природный и сжиженные газы (пропан-бутаны) не имеют характерного запаха, утечка может привести к отравлениям, самовоспламенению и взрывам. Одоранты – интенсивно пахнущие химические вещества – способны придать газу неприятный сигнальный запах. В настоящее время в качестве одоранта применяют смесь природных меркаптанов (СПМ), выпускаемую согласно ТУ 51-31323949-94-2002.

Узел одоризации природного газа состоит из расходной ёмкости, эжектора, трубопроводной арматуры и ёмкости хранения одоранта. Срок службы ёмкостей хранения одоранта составляет более 30 лет. Выведенные из эксплуатации ёмкости представляют собой лом чёрных металлов с продуктами их сероводородной коррозии, загрязнённый меркаптанами. Предложенные ранее методы утилизации при экспериментальной проверке не проявили удовлетворительной эффективности, что обусловило актуальность создания нового экологически безопасного способа обезвреживания отходов одоранта, адаптированной к переработке как вновь образующихся, так и накопленных ранее серусодержащих отходов.

**Цель работы** – снижение негативного воздействия меркаптансодержащих отходов на окружающую среду путем создания экологически безопасного способа обезвреживания отходов одоризации природного газа.

Для достижения поставленной цели в работе решены следующие **задачи**:

- сконструировано специализированное устройство для отбора проб жидких отходов одоранта и донного шлама из отработанных ёмкостей хранения одоранта;
- проведены физико-химические исследования меркаптансодержащих отходов одоранта природного газа;
- разработан экологически безопасный метод снижения токсичности отходов, содержащих меркаптан и ёмкостей их хранения путем исчерпывающего окисления сероорганических соединений озоном до сульфокислот;
- разработана оптимальная технологическая схема процесса переработки отходов одоранта;

- выполнена оценка фитотоксичности и цитогенотоксичности технологического раствора, образующихся в результате применения разработанного способа.

**Объектами** диссертационного исследования являлись:

- жидкие отходы одоранта природного газа, накопленные в емкостях его хранения из-за отсутствия технологической возможности их полного удаления;

- донный шлам, образовавшийся в технологическом оборудовании и емкостях хранения одоранта в результате их эксплуатации;

- выведенные из эксплуатации емкости хранения одоранта.

**Научная новизна работы.** Впервые на основе изучения химических составов меркаптансодержащих отходов одоранта установлен факт изменения состава в процессе хранения, обусловленный конденсацией смеси природных меркаптанов в диалкилдисульфиды в количестве до 70% от массы органической части отходов.

Установлена стабильность диалкилдисульфидов, присутствующих в составе отходов, в стандартных условиях обезвреживания емкостей хранения газа, например с использованием щелочных растворов или окисления перманганатом калия, пероксидом водорода, надуксусной или азотной кислотой концентрацией менее 45%.

Экспериментально обоснована целесообразность проведения переработки меркаптансодержащих отходов в среде озонированного водного раствора поташа по замкнутому циклу без нагревания.

Впервые для снижения негативного воздействия отхода на окружающую среду предложен способ его обезвреживания с использованием в качестве реактора процесса емкости хранения одоранта, являющейся основной составляющей частью отхода.

Доказано отсутствие фитотоксического и цитогенотоксического воздействия на растительные тест-объекты технологического раствора озонирования отходов одоранта в разведении 1/25.

**Практическая значимость.** Разработан способ обезвреживания меркаптансодержащих отходов позволяет решить проблему накопления данного вида опасных отходов на территории Российской Федерации.

Выполненная оценка воздействия на окружающую среду продуктов переработки отходов одоранта доказала экологическую безопасность созданного способа обезвреживания.

Полученные результаты являются исходными данными и обосновывающими материалами для проведения опытно-конструкторских работ по созданию опытно-промышленной установки обезвреживания отходов одоранта, которая введена в эксплуатацию (акт внедрения от «01» июня 2016 г.).

Промышленное внедрение озонирования отходов одоризации природного газа в ПАО «Газпром» позволит предотвратить возможный экологический ущерб, оцениваемый в 3,9 млрд. рублей.

**Автор выносит на защиту:**

- результаты исследования физико-химических характеристик меркаптансодержащих отходов;
- результаты экспериментальных исследований процессов обезвреживания отходов одоранта;
- способ озонирования меркаптансодержащих отходов;
- результаты оценки фитотоксичности отработанного рабочего раствора обезвреживания емкостей хранения одоранта.

**Личный вклад автора** заключается в систематизации и анализе современных методов и технологий утилизации меркаптансодержащих отходов, исследовании состава отходов одоранта, разработке метода их обезвреживания, проведении экспериментальных работ по оптимизации способа жидкофазного озонирования меркаптансодержащих отходов.

**Апробация работы.** Материалы диссертации представлялись на Международной научно-практической конференции «Ашировские чтения» (г. Тупсе, 2012 г.), XVII Всероссийском конгрессе «Экология и здоровье человека» (г. Самара, 2012 г.), XIII Международной научно-практической конференции «Экологическая безопасность регионов России и риск от техногенных аварий и катастроф» (г. Пенза, 2013 г.), XV Всероссийской конференции – школы с международным участием «Химия и инженерная экология» (г. Казань, 2-3 июля 2015 г.), конференции с участием предприятий, учреждений, организаций городского округа Тольятти «Проблемы экологии городского округа Тольятти и пути их решения» (г. Тольятти, 2015 г.), V Международном экологическом конгрессе (VII международной научно-технической конференции) «Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов» ELRIT-2015.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы 5 статей в журналах из перечня ВАК, тезисы 5 докладов, получено 2 патента РФ.

#### **Структура и объем работы.**

Диссертационная работа состоит из введения, 4-х глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 152 страницах, содержит 85 рисунков, 54 таблицы, 3 приложения и список литературы из 113 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснованы актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследований, обозначены научная новизна и практическая значимость.

**В первой главе диссертации** рассмотрены экологические проблемы вызываемые меркаптансодержащими отходами и существующие пути их решения. Приведены общие сведения о процессе одоризации природного газа, как источника образования высококонцентрированных меркаптансодержащих отходов. Обобщены сведения о токсикологии смеси природных меркаптанов (СПМ) и их влиянии на окружающую среду. Проведен анализ научно-технической литературы, рассмотрены существующие методы утилизации

меркаптансодержащих отходов. Согласно Книге рекордов Гиннеса этилмеркаптан является самым «сильно пахнущим веществом в природе». Одоранты применялись англичанами как химическое оружие во время Крымской войны 1853–1856 г.г. в составе «вонючих бомб».

По характеру воздействия на организм человека меркаптаны отнесены ко 2 классу опасности. В ничтожных концентрациях пары меркаптанов вызывают рефлекторную тошноту и головную боль, в более высоких концентрациях – влияют на центральную нервную систему, вызывая судороги, параличи, аналогично действию сероводорода. Обладают наркотическим эффектом, характеризующимся особой мышечной скованностью. Исследования длительного (хронического) воздействия низких концентраций меркаптанов и дисульфидов на организм человека не проводились.

На предприятиях химии, нефтехимии образуются и накапливаются значительные количества меркаптансодержащих отходов. Серусодержащий щелочной сток образуется при очистке сырья газофракционирующих установок. Шлам зачистки технологического оборудования, трубопроводов, емкостей и резервуаров содержит в больших количествах и меркаптаны и пирофорные соединения серы и железа. Однако отходы одоризации природного газа содержат меркаптаны в наибольших концентрациях по сравнению с другими отходами химических и нефтехимических производств.

Использование природного газа в промышленных масштабах обусловило строительство и эксплуатацию узлов одоризации, на начало 2013 года в ПАО «Газпром» их количество составило более 3900 единиц. Количество емкостей с истекшим сроком службы, содержащих отходы одоранта, ежегодно возрастает. Это обуславливает необходимость поиска эффективного метода их обезвреживания.

Как один из вариантов была рассмотрена замена СПМ на химические соединения других классов, перспективные в качестве одорантов. Одной из основных задач при разработке новых одорантов является уменьшение его расхода за счет совершенствования органолептических и физико-химических свойств, снижение токсичности используемых веществ, низкая окисляемость и коррозионная активность. Одним из последних предложений является использование циклоалкинов  $C_7-C_9$  в качестве одоранта природного газа. Однако, как показывает многочисленный опыт по поиску новых нетоксичных сигнализаторов утечек газа, замена традиционной СПМ трудно реализуема по следующим причинам:

1. Имеет место сложность в формировании у потребителей газа культуры идентификации утечки газа по каким-либо иным запахам, кроме характерного меркаптанового. Несмотря на масштабные информационные кампании, население однозначно соотносит утечку газа с меркаптановым запахом, и применение каких-либо иных одорантов приводит к путанице, а в некоторых случаях к панике.

2. Результаты поисковых работ зачастую позволяли получать эффективные одоранты с характерным общепринятым запахом, однако их высокий удельный расход не позволял конкурировать с традиционной СПМ.

3. Отсутствие нормативной базы по контролю количества одоранта и качества одоризации в образцах проб природного газа не позволяет использовать новые вещества в промышленных масштабах.

4. Смесь природных меркаптанов, как правило, существенно дешевле, чем предлагаемые менее токсичные одоранты.

Рассмотрены существующие методы утилизации отходов одоранта природного газа и описан опыт ООО «Газпром трансгаз Чайковский» в дезактивации отработанных емкостей хранения одоранта.

В ПАО «Газпром» действует СТО 2-3.5-187-2008, устанавливающий порядок утилизации ёмкостей хранения и рабочих ёмкостей одоранта, выведенных из эксплуатации по истечению их срока службы, указанного в паспорте, или по результатам диагностического обследования. В продуктах обезвреживания одоранта допускается содержание до 1% масс. дисульфидов и до 0,0027% масс. меркаптанов, что превосходит порог запаха меркаптанов ( $2 \cdot 10^{-9}$  г/л) более чем в 12 800 раз.

В настоящее время предложен ряд способов переработки отходов одоранта природного газа, однако они не позволяют нейтрализовать сигнальный запах одоранта, единственным способом необратимой дезодорации меркаптанов является исчерпывающее окисление с образованием сульфокислот.

В связи с этим особую актуальность приобретает задача поиска методов окисления тиолов с учетом технико-экологических ограничений, накладываемых спецификой объектов исследований.

**Во второй главе** проведено исследование состава и свойств меркаптансодержащих отходов различного происхождения как объектов исследования.

Выполнена комплексная оценка воздействия меркаптансодержащих отходов на окружающую среду. Отмечено, что существующие подходы к экологической оценке в случае воздействия тиолов на окружающую среду и здоровье человека не позволяют достоверно предсказывать возможные негативные последствия, ввиду специфического запаха при крайне низких концентрациях. Наиболее значимым является риск разлива одоранта из резервуара хранения с последующим влиянием на почвы. При этом расчёты показывают, что ёмкости, размещённые в слоях грунтов, являются источниками существенной экологической опасности. Также существует вероятность разлива одоранта при разрыве технологического трубопровода с одорантом. Величина потенциального экологического ущерба земельным ресурсам от резервуаров хранения одоранта ООО «Газпром трансгаз Самара», оценивается в 14 602,5 тыс. руб.

Выполнены работы по разработке специализированных устройств для отбора проб одоранта природного газа. Отборник сконструирован с возможностью применения для ручного и для вакуумного пробоотбора. Устройство представляет собой латунный цилиндр, дно которого выполнено в виде шнекового ножа. В средней части имеется сетчатый фильтр, а в верхней – резьбовое соединение. Особенностью шнекового ножа является небольшой вылет ре-

жущей кромки и широкие площадки, способствующие удержанию и накоплению образца. Устройство позволяет одновременно отбирать твердые и жидкие образцы. На устройство получен патент РФ №142737.

Проведены комплексные исследования состава и свойств меркаптансодержащих отходов. Выявлена пирофорность некоторых образцов, оценка которой проведена с использованием метода дифференциального термического анализа (ДТА). В целях определения остаточной пирофорной активности донных отложений, отобранных из ёмкостей, было проведено калориметрическое исследование. Навеску образца помещали в алюминиевую кювету и нагревали на воздухе со скоростью 16°C/мин. Наличие небольшого минимума на термограммах до 60°C объясняется испарением остатков растворителей и воды из проб. Выраженный экстремум на термограмме при 300°C указывает на наличие скрытых под защитным слоем продуктов медленного поверхностного окисления активных пирофорных частиц. Локальный минимум при 275°C может свидетельствовать об образовании летучих продуктов окисления, например SO<sub>2</sub>.

В целях подтверждения структурных особенностей шлама, выявленных при калориметрии, выполнено микроскопическое исследование образцов донного шлама и материала ёмкостей методом энергодисперсионного анализа на растровом электронном микроскопе JEOL-6390A с приставкой микрорентгеноспектрального анализа (далее – МРСА) по аттестованной методике ФР.1.31.2010.07756. Подготовка образцов донного шлама к анализу осуществлялась путем промывки ацетоном и бензолом с последующей сушкой в течение 2 часов при 200°C и 12 мм. рт. ст. Охлаждение до 20°C проводилось в атмосфере азота.

МРСА выявил высокое содержание серы в образцах донного шлама, даже после термической обработки, что однозначно подтверждает протекание сероводородной коррозии в стальных ёмкостях. Содержание в шламе таких элементов как титан, медь и цинк, можно объяснить попаданием в резервуар и накопление там продуктов коррозии элементов запорно-регулирующей арматуры.

Выполнен рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РСФА) донных отложений емкостей хранения одоранта. Данный анализ проводился для исходного шлама и остатков шлама после проведения окисления отходов озоном, результаты приведены в таблице 1.

Полученный результат указывает на снижение количества серы в отходе при окислении. Результаты, получаемые методом РСФА, дают усредненный состав по определяемым элементам по всему объему образца, что весомо дополняет результаты МРСА.

Остаток СПМ в ёмкостях хранения представляет собой смесь ряда нормальных меркаптанов и их структурных изомеров, а также продуктов окислительной конденсации меркаптанов – диалкилдисульфидов, для которых выполнен химический анализ методами ИК спектроскопии и хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС).



Спектры образцов получали на ИК Фурье спектрометре с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с кристаллом из селенида цинка. Применение этого метода обусловлено упрощенной пробоподготовкой для анализа. Спектры получены при 200 сканированиях со временем интегрирования 0,2 секунды. Съёмка велась в интервале длин волн 4000 – 650 см<sup>-1</sup>.

Общим для всех спектров является наличие широкой полосы переменной интенсивности с максимумом при 3300 см<sup>-1</sup>, отвечающей валентным колебаниям О-Н связей гидратов окисей и солей железа. Так, в спектрах не прокаленных образцов донного шлама она более интенсивная, чем в спектрах прокаленных образцов.

Таблица 1 – Результаты РСФА проб донного шлама

Наименование отхода		Fe	S	Si	Ca	Al	Mn	Cu	Zn	K	P	Sr	
Содержание элементов в отходе % масс.	До озонирования	Шлам зачистки резервуаров	83,21	5,52	5,20	1,60	1,45	0,74	0,81	0,83	0,51	0,12	-
		Донный шлам ГРС-17	80,88	8,41	4,51	2,31	1,31	0,69	0,66	0,47	0,36	0,32	0,07
		Отложения на трубе ГРС-17	82,12	4,06	2,36	6,54	0,66	0,72	2,32	0,63	0,15	0,14	0,11
		Донный шлам рабочей ёмкости	98,56	0,24	0,31	0,15	0,64	0,10	-	-	-	-	-
	После озонирования	Шлам зачистки резервуаров	87,86	0,03	1,39	0,88	1,30	0,51	0,69	1,49	0,74	0,06	-
		Донный шлам ГРС-17	86,62	0,86	5,00	1,04	1,28	0,63	0,70	0,42	0,29	0,11	0,04
		Отложения на трубе ГРС-17	94,51	0,64	0,60	0,58	0,25	0,51	0,51	0,04	2,36	-	-
		Донный шлам рабочей ёмкости	99,82	0,05	0,97	0,18	0,75	0,13	-	-	-	-	-

Однако слабо выражены полосы поглощения при 1100 и 1430 см<sup>-1</sup>, отвечающие колебаниям связей S-O в сульфатах. В спектрах всех образцов присутствует группа слабых полос при 2960-2871 см<sup>-1</sup>, обусловленная наличием в

образцах остаточных количеств меркаптидов железа. Наличие в спектрах некоторых образцов колебаний, соответствующих сульфат-аниону, говорит о переходе пирофорных сульфидов железа в сульфат под действием кислорода воздуха.

Методом высокоэффективной газо-жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием установлено, что СПМ содержит меркаптаны  $C_2-C_5$ . Наиболее тяжёлыми продуктами их окисления без доступа кислорода будут изомерные дипентилдисульфиды с молекулярной массой не более 178 а.е.м. Учитывая неполярный характер дисульфидов и температуру выкипания не более  $300^{\circ}C$ , основные компоненты смеси элюированы с хроматографической колонки и детектированы.

Хроматографическое исследование проведено на хромато-масс-спектрометре Finnigan Trace DSQ GC/MS при непосредственном введении образца и энергии ионизирующих электронов 70 эВ. Разделение проводили на капиллярной колонке с неполярной полисилоксановой фазой ZB5-MS длиной 30 м, диаметром 0,32 мм и толщиной фазы 0,25 мм. Объем пробы 0,1 мкл в чистом виде или растворе в н-гексане. Скорость подъема температуры колонки  $10^{\circ}C/мин$  от  $40^{\circ}C$ . Результаты ГЖХ-МС-анализа приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты ГЖХ-МС-исследования образца жидкой фазы отхода одоранта

№	Название компонента	Содержание, %	Молекулярный ион, m/z
1	Этантиол	8.48	62
2	2-Пропантиол	15.63	76
3	трет-Бутилмеркаптан	0.56	90
4	1-Пропантиол	2.92	76
5	2-Бугантиол	6.88	90
6	Пентантиол-2	0.54	104
7	Пентантиол-1	0.23	104
8	Диэтилдисульфид	5.88	122
9	Этилизопропилдисульфид	21.25	136
10	Этилпропилдисульфид	3.19	136
11	Диизопропилдисульфид	14.45	150
12	Неидентифицированные компоненты	19,99	150-178

В ходе анализа выявлено значительное содержание дисульфидов начиная с диэтилдисульфида. Не идентифицированные компоненты относятся к классу дисульфидов, что подтверждается данным масспектрометрии, но точную структуру молекул установить невозможно в связи с ограничением разрешающей способности прибора. Конденсация меркаптанов в дисульфиды в ходе анализа не происходит, поскольку относительное содержание дисульфидов остается неизменным после отмывки образца от меркаптанов щелочью.

По результатам проведенных исследований состава остатка одоранта в отработанных ёмкостях хранения можно сделать следующие выводы:

- качественный состав остатка для всех образцов сходен;
- более 50% массы образцов составляют диалкилдисульфиды;

- меркаптаны устойчивы в условиях ГХ-МС анализа и не переходят в дисульфиды в процессе его проведения.

- пирофорность отложений в ёмкостях говорит о необходимости применения особых мер безопасности в процессе утилизации ёмкостей в целом;

- относительно высокое содержание серы в образцах донного шлама, даже после пробоподготовки, подтверждает протекание сероводородной коррозии в ёмкостях хранения одоранта.

Выполненный комплекс лабораторных исследований позволяет разработать способ обезвреживания отходов одоранта на основе анализа полученных экспериментальных данных.

**Третья глава** посвящена разработке способа утилизации отходов одоранта, содержащихся в выведенных из эксплуатации ёмкостях хранения. Выбор способа проведения процесса окисления проводился на альтернативной основе. Жидкофазное окисление было выбрано как менее взрывоопасное по сравнению с газофазным. Для сравнительных поисковых экспериментов были использованы следующие промышленно доступные окислители: азотная кислота, гипохлорит натрия, пероксид водорода, надуксусная кислота и озон.

Растворы азотной кислоты с концентрацией ниже 50% масс. практически не взаимодействовали с обезвреживаемым отходом. При концентрации кислоты 55% и выше смесь немедленно приобретает желтый оттенок и через 10-15 секунд после прибавления всего количества одоранта начинается активная стадия реакции: смесь выделяет большое количество оксидов азота и паров, приобретает багровую окраску. Запах одоранта не фиксируется, температура реакционной массы достигает на пике 55-60°C.

При использовании в качестве окислителя 10% раствора гипохлорита натрия дезодорация не происходила. Запах и состав образцов остались неизменными.

Действующим стандартом ПАО «Газпром» рекомендовано применение 3% раствора пероксида водорода в качестве реагента для дезодорации ёмкостей хранения одоранта. С целью оптимизации и установления границ применимости этого реагента для окисления отходов одоранта была проведена серия экспериментов с варьированием концентрации окислителя.

Растворы перекиси водорода с концентрациями до 25% не проявили выраженной окислительной активности. Применение поверхностно активных веществ для увеличения растворимости одоранта в воде не дало значимого результата. Применение 50% перекиси водорода привело к полному окислению образца одоранта. Ускорению процесса способствовало значительное выделение теплоты при разложении перекиси. Однако, перекись водорода концентрацией более 30% масс. может разлагаться со взрывом при контакте с различными горючими и негорючими, например, оксидами переходных металлов, веществами, что накладывает ограничения на её применение.

Раствор надуксусной кислоты 20%-ной концентрации оказывает окислительное действие на образец одоранта, однако не приводит к дезодорации пробы за время более чем двое суток, что неприемлемо для создания способа обезвреживания отходов.

Одним из перспективных окислителей является озон. При лабораторном моделировании процесса воздуха, обогащенный озоном, получали путем барьерного разряда в межэлектродном пространстве кварцевой ячейки при напряжении тока 30кВ и частотой 50 Гц. Расход воздуха 0,9-1,1 л/мин, давление 0,024 атм., температура воздуха на входе 20°C, концентрация 18-20 мг озона /л озоновоздушной смеси.

Эмульсию одоранта и рабочего раствора (2% карбоната калия) барботировали воздухом, обогащенным озоном с концентрацией последнего 1,5% об. В процессе озонирования визуально наблюдались следующие стадии трансформации гетерогенной системы «остаток одоранта – рабочий раствор»:

1) стадия гомогенизации, в ходе которой большинство сульфидов, дисульфидов и меркаптанов органического слоя, окисляясь озоновоздушной смесью без нагревания, превращаются в анионы сульфокислот;

2) стадия окончательной дезодорации, в течение которой завершается окисление наиболее устойчивых оставшихся органических соединений двухвалентной серы. Окончание этой стадии фиксируется органолептически по полному исчезновению запаха одоранта и появлению запаха озона.

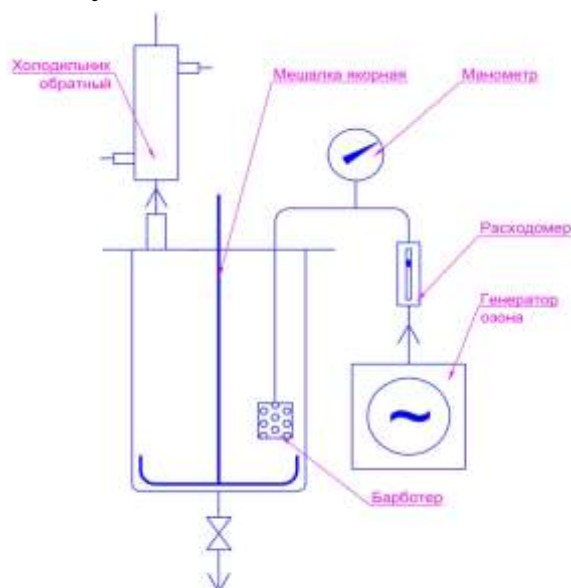
Установлено, что следы одоранта в растворе исчезают полностью к 30 минуте эксперимента. ГЖХ-МС исследование экстракта отработанного рабочего раствора хлороформом подтвердило отсутствие тиолов, сульфидов и дисульфидов.

С целью исследования окислительной активности озона в отношении одоранта проведена серия оптимизационных экспериментов. В качестве модельных технологических растворов использовались гетерогенные системы «остаток одоранта – рабочий раствор» с содержанием остатка одоранта  $0,1 \pm 0,02$  % масс. Выбор такой концентрации обусловлен необходимостью как можно более точного установления времени дезодорации и низкой растворимостью остатка одоранта в воде. Окисление озоном водных и водно-щелочных эмульсий одоранта проводилось при перемешивании реакционной смеси в двух режимах:

- при барботировании озоновоздушной смеси в реакционную массу через керамический распылитель с расходом 0,9-1,1 л/мин и давлением 0,024 ат при температуре 20°C;

- барботирование в том же режиме в сочетании с активным диспергированием органического слоя одоранта механической мешалкой якорного типа, около 300 об/мин.

Схема лабораторной установки приведена на рисунке 1, а условия проведения экспериментов – в таблице 3.



Рисунк 1 – Схема лабораторной уста-

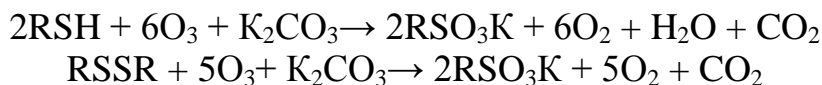
В качестве альтернативы проведены эксперименты по озонированию нейтральной эмульсии одоранта в воде. Полученные результаты плохо воспроизводились, что может быть связано с уносом паров одоранта газовым потоком. Применение мешалки ускоряет процесс дезодорации, но при этом усложняет конструкцию аппарата и требует дополнительных энергозатрат.

Поскольку применение диспергатора значительно ускоряет процесс дезодорации, в качестве метода ввода озона в реакционную массу при проектировании опытно-экспериментальной установки обезвреживания был выбран эжекционный, позволяющий создавать тонкую дисперсную среду в потоке.

Таблица 3 – Результаты озонирования водной и водно-щелочной эмульсии одоранта в различных условиях

Опыт №	Концентрация $K_2CO_3$ , % масс.	Время активного протекания реакции, ч	Время полной дезодорации, ч	Условия перемешивания
1	0	2	5	Барботирование
2	1	1,5	3	
3	2	1,2	2	
4	5	1	2	
5	10	1	2	
6	2	0,25	0,25	Барботирование и диспергирование мешанической мешалкой
7	2	0,5		
8	2	0,75		
9	2	1		
10	0	0,25	0,75 - 1	
11	0	0,5		
12	0	0,75		
13	0	1		

Процессы, протекающие в реакционной массе, можно описать следующими уравнениями:



Поиск наиболее эффективных условий окисления озонозодушной смесью меркаптансодержащих отходов выполняли путем сравнения констант скорости реакции, определенных графическим методом для экспериментальных условий в вариантах 1-4 (рисунок 2, таблица 4). Определялась суммарная концентрация изомерных дипропилдисульфидов методом ГЖХ-МС,  $m/z$  150,  $C_6H_{14}S_2$ .

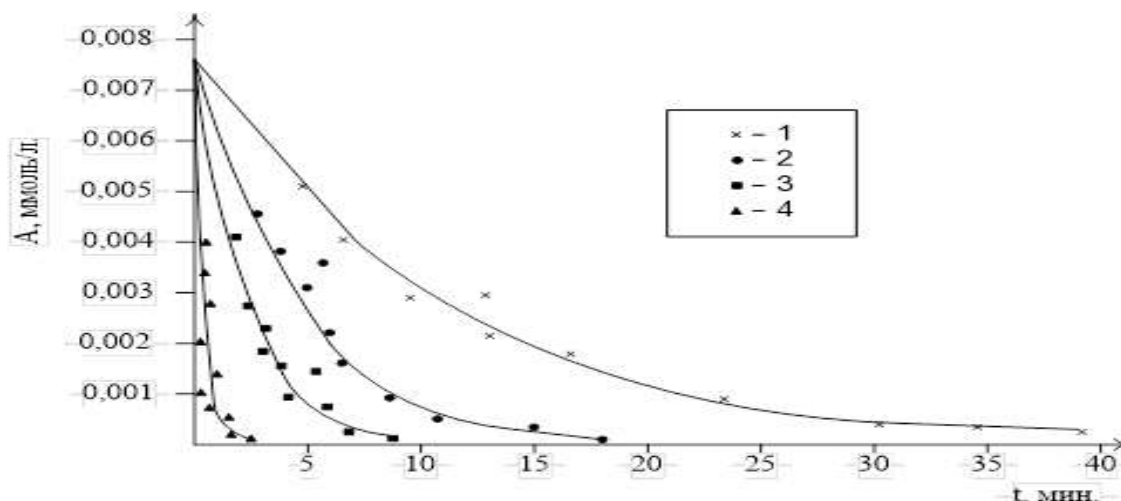
Таким образом, механическое перемешивание и повышение водородного показателя рабочего раствора путём введения карбоната калия существенно увеличивают скорость реакции озонирования отходов одоранта. В оптимизированных условиях проведения реакции озон эффективно окисляет отходы одоранта в течение 15 мин. Применение 2% по массе раствора карбоната калия в качестве рабочего раствора озонирования ускоряет дезодорацию не менее чем в 2 раза.

Таблица 2 – Результаты определения кинетических характеристик озонирования водной и водно-щелочной эмульсии одоранта в различных условиях

Прямая на графике	Константа скорости реакции, мин <sup>-1</sup>	Относительная скорость Реакции	Концентрация К <sub>2</sub> СО <sub>3</sub> , % масс.	Время полной дезодорации, определяемое органолептически, ч	Условия перемешивания
4	0,8	1	0	5	Барботирование
3	1,9	2	2	2	
2	3,8	5	0	0,75	Барботирование с диспергированием
1	14,5	18	2	0,25	

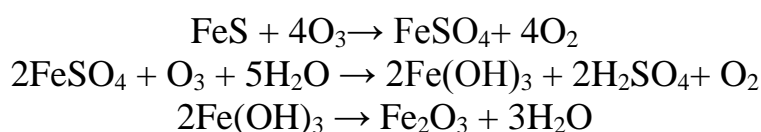
При конструировании опытно-промышленного комплекса озонирования целесообразно активизировать диспергирование озона в воде путем эжекции.

Рисунок 2 – График зависимости абсолютных значений концентрации одоранта от времени озонирования



Наряду с дезодорацией жидкой фазы отходов одоранта природного газа не менее актуальной является задача исследования возможности утилизации донного шлама отработанных ёмкостей хранения одоранта. В связи с этим изучено взаимодействие указанного шлама с озоном в водной и водно-щелочной среде. Условия проведения и результаты экспериментов приведены в таблице 5.

Взаимодействие озона с сульфидом железа, содержащимся в донном шламе, можно представить в виде уравнений:



Моделирование процесса озонирования донного шлама выведенных из эксплуатации ёмкостей хранения одоранта проводили в избытке озоновоздушной смеси при ее расходе 5 л на 1 л рабочего раствора в минуту в течение 4 часов при 20°C. Затем осадок отфильтровывали, промывали и высушивали на

воздухе. Эффективность протекания процесса окисления контролировалась по составу отхода. Органолептически установлен факт отсутствия меркаптанов и дисульфидов в рабочем растворе при протекании процесса в данных условиях.

В процессе образования осадок гидроксида железа быстро деградирует в оксид, который уже не реагирует с разбавленной серной кислотой и ионы железа выводятся из раствора. Сдвиг равновесия в сторону образования нерастворимого оксида железа (III) обеспечивается за счет проведения реакции в среде 2%-го водного раствора поташа, а результатом окисления является снижение содержания серы в образцах. Данные таблицы 5 подтверждают

Таблица 3 – Условия и результаты экспериментов по озонированию образцов донного шлама

№	Образец	Содержание серы, % масс.		Водородный показатель среды (рН)	Примечания
		До обработки озонном	После обработки озоном		
1	Отложения на трубе ГРС-17, №1	3,245	2,161	6,3	Водная среда
2	Отложения на трубе ГРС-17, №2	<b>4,063</b>	<b>0,643</b>	<b>9,4</b>	<b>2 % раствор поташа</b>
3	Донный шлам емкости хранения одоранта ГРС-17	<b>8,414</b>	3,863	6,5	Водная среда
4			<b>0,287</b>	<b>9,1</b>	<b>2 % раствор поташа</b>
5	Донный шлам рабочей ёмкости	<b>0,586</b>	0,242	6,3	Водная среда
6			<b>0,172</b>	<b>9,7</b>	<b>2 % раствор поташа</b>
7	Шлам зачистки резервуаров ООО «Газпром добыча Оренбург»	<b>5,861</b>	0,438	6,3	Водная среда
8			<b>0,326</b>	<b>8,9</b>	<b>2 % раствор поташа</b>

эффективность озонирования как метода утилизации отходов одоранта, содержащих в своем составе металлы и серу в сульфидной форме: отложения на трубе забора одоранта, донного шлама рабочей ёмкости хранения одоранта. При этом снижение содержания сульфидной серы при озонировании в нейтральной среде в течение 4 часов составляет не менее 2 раз, а в случае применения раствора  $K_2CO_3$  превышает 29 раз, по сравнению с начальной.

Полученные данные позволили определить в качестве основных узлов технологического процесса озонирования меркаптансодержащих отходов следующие: реактор окисления, генератор озонкислородной смеси, озоноструктор (для исключения возможных выбросов озона в воздух рабочей зоны). Для разработки технологической схемы процесса обезвреживания выведенных из эксплуатации емкостей хранения одоранта необходимо принимать во

внимание их конструктивные особенности, а именно наличие всего 2 патрубков налива и слива одоранта. Учитывая изложенное, на рисунке 3 представлена технологическая схема процесса с циклонным сепаратором, выполняющим функцию реактора.

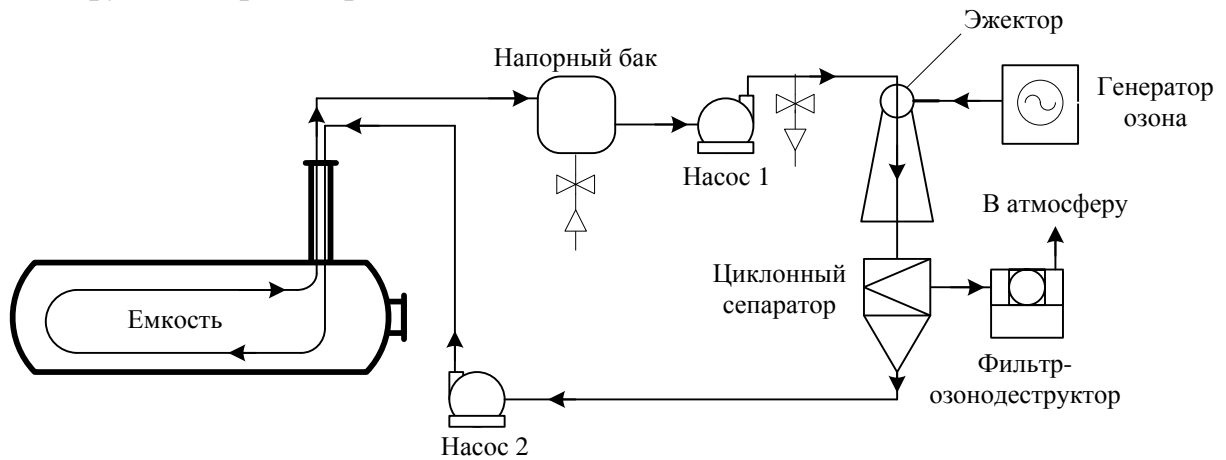


Рисунок 2 – Технологическая схема процесса озонирования отработанной ёмкости хранения одоранта

Утилизируемую ёмкость предварительно заполняют рабочим раствором. Из напорного бака насосом 1, технологический раствор подают под давлением 2,5 атм в газожидкостный эжектор, в котором раствор смешивается с озонкислородной смесью, где начинает протекать процесс озонирования. Затем озонируемая смесь из эжектора направляется в циклонный сепаратор, в котором завершается процесс окисления и дезодорируется смесь, содержащая меркаптаны. Газы из циклонного сепаратора поступают в фильтр-озоноразрушитель, а из него в атмосферу. Озонированный рабочий раствор нагнетают обратно в ёмкость при помощи насоса 2, где он вытесняет новую порцию насыщенной одорантом жидкости и цикл замыкается. В данной схеме основными реакционными аппаратами являются эжектор и циклонный сепаратор, а в ёмкость подается уже обезвреженная жидкость. Процесс продолжается до полного исчезновения запаха одоранта в растворе.

С целью повышения эффективности процесса обезвреживания предложено перенести зону реакции в обезвреживаемую ёмкость (рисунок 4). Это позволяет сократить потери озона и увеличить его концентрацию в рабочем растворе. При этом циклонный сепаратор выполняет только вспомогательную функцию по разделению газожидкостной смеси. Утилизируемую ёмкость предварительно заполняют рабочим раствором. Озоно - кислородная смесь через эжектор нагнетается в обезвреживаемую ёмкость. Происходит более длительное взаимодействие озона с донным сульфидсодержащим шламом и активное перемешивание реакционной массы по всему объёму ёмкости за счёт высоких скоростей потока после эжектора.

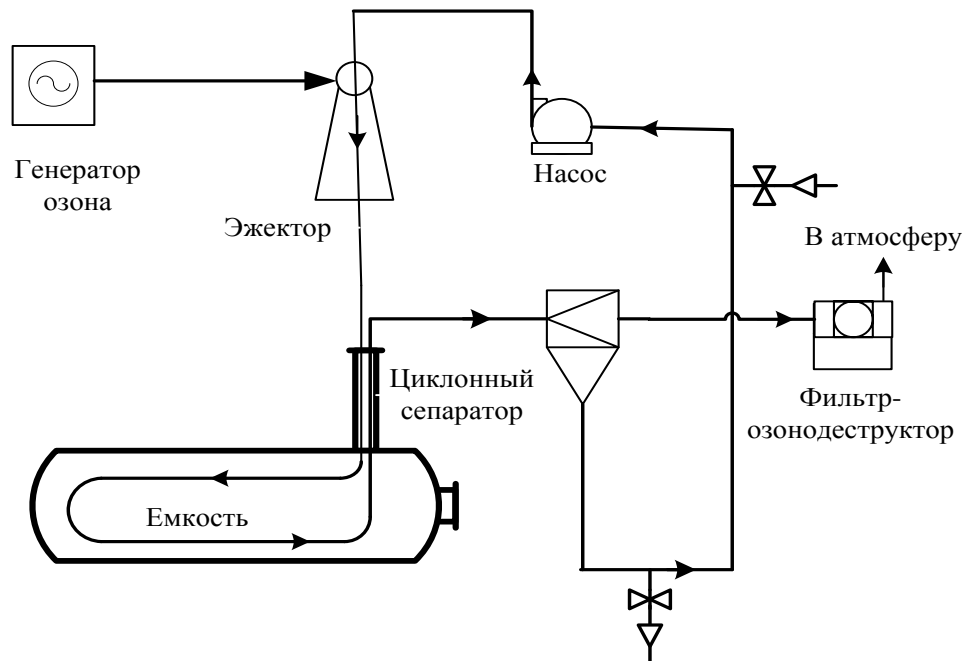
Затем смесь поступает в циклонный сепаратор, где разделяется на газовую фазу, поступающую в фильтр - озоноразрушитель, и жидкую, которая рециркулируется насосом и нагнетается в ёмкость. Процесс продолжается до



полного исчезновения запаха одоранта в растворе, что составляет ориентировочно 2 часа при использовании трёх объёмов емкости раствора в час. Исключение из схемы одного насоса и напорного бака при работе с полным заполнением системы и емкости рабочим раствором существенно упрощает конструкцию, уменьшает габаритные размеры установки, снижает энергозатраты.

Важна функция фильтра - озонодеструктора в приведенной технологической схеме. На начальном этапе процесса, при заполнении емкости рабочим раствором, в фильтр будет поступать газовая смесь, содержащая значительное количество паров одоранта.

Рисунок 3 - Технологическая схема процесса озонирования отработанной ёмкости хранения одоранта



Пары одоранта абсорбируются емкости - барботере объёмом 3 дм<sup>3</sup>, предварительно заполненной рабочим раствором и установленной на входе в фильтр-озонодеструктор. В ней меркаптаны окисляются до сульфокислот. В ходе реакции в обрабатываемой емкости поглощение озона раствором замедляется ввиду снижения содержания меркаптанов. Избыточный озон поступает в фильтр и разлагается на активных центрах катализатора до кислорода.

Изложенное позволяет выбрать в качестве базовой принципиальной технологической схемы процесса утилизации отходов одоранта схему с емкостью, используемой в качестве реактора (рисунок 4). Аналогичная схема может быть применена на установках обезвреживания других видов меркаптансодержащих отходов.

**В четвертой главе** проведена оценка воздействия на окружающую среду разработанного способа обезвреживания емкостей хранения одоранта. По основным компонентам (атмосферный воздух, почва, растительный и жи-

вотный мир) воздействие либо отсутствует, либо находится в пределах соответствующих государственных норм. Единственной составляющей воздействия является отработанный рабочий раствор (ОРР), химический состав которого приведен в таблице 6. Обезвреженные емкости хранения одоранта, являющиеся ломом черных металлов, передаются лицензированным организациям для использования.

Таблица 4 – Состав отработанного рабочего раствора

Наименование Компонента	Содержание веществ, мг/л	Нормативы (максимально допустимые концентрации) водоотведения сточных вод, мг/л (для абонентов МУП «УфаВодоканал»), мг/л	ПДК <sub>в</sub> для микроэлементов или референсные значения для показателей состава сточных вод по СанПиН 2.1.7.573-96, мг/л
1	2	3	4
рН (КСІ)	7,0-7,9	6,0 - 9,0	5,1-8,2
Взвешенные вещества	90-130	300	50-600
Прокаленный остаток	900-1180	-	500-2230
Нефтепродукты	отсутствие	10	-
СПАВ	0,15-0,30	10	-
Жиры	отсутствие	50	-
Фенол	отсутствие	0,25	-
БПК <sub>5</sub>	отсутствие	300	-
БПК <sub>полн</sub>	отсутствие	-	-
Гидрокарбонаты	390-420	-	300-1281
Хлориды	80-120	1000	70-878
Сульфаты	790-840	300	80-854
Цианиды	отсутствие	-	-
Сульфиды	отсутствие	1,5	-
Кальций	90-130	-	49-280
Магний	55-70	-	25-104
Натрий	100-140	-	45-240
Калий	800-1100	-	1-130
Аммоний	отсутствие	-	5-358
Азот общий	14-23	50	14-387
Нитраты	5-19	-	-
Нитриты	отсутствие	-	-
Фосфаты (по фосфору)	0,1-0,4	12	0,5-40
ХПК	51-62	500	0-1500
Алюминий	0,005-0,1	3	-
Барий	0,001-0,002	-	0,1
Бериллий	<0,0001 (0,00005-0,0001)	-	0,0002

Бор	<0,004 (0,003-0,004)	-	0,5
Бром	<0,002 (0,001-0,002)	-	0,1
Ванадий	<0,003 (0,001-0,003)	-	0,1
Висмут	<0,004 (0,003-0,004)	-	0,1
Вольфрам	<0,009 (0,007-0,009)	-	0,05
Железо общее	0,2	3	-
Кадмий	<0,004 (0,002-0,004)	0,015	0,001
Кобальт	<0,005 (0,003-0,005)	-	0,1
Литий	<0,002 (0,001-0,002)	-	0,3
Медь	<0,0036 (0,0015-0,0036)	0,5	1,0
Молибден	<0,0002 (0,0001-0,0002)	-	0,25
Мышьяк	ниже пределов обнаружения методики	0,01	0,05
Никель	<0,007 (0,006-0,007)	0,25	0,1
Олово	<0,00003 (0,00002-0,00003)	-	0,1
Ртуть	<0,0007 (0,0006-0,0007)	0,005	0,0005
Свинец	<0,002 (0,001-0,002)	0,25	0,03
Селен	<0,08 (0,06-0,08)	-	0,01
Стронций	<0,03 (0,01-0,03)	-	7,0
Фтор	<0,02 (0,01-0,02)	-	1,5
Хром	<0,02 (0,01-0,02)	0,5	0,5
Цинк	0,007-0,009	1,0	1,0

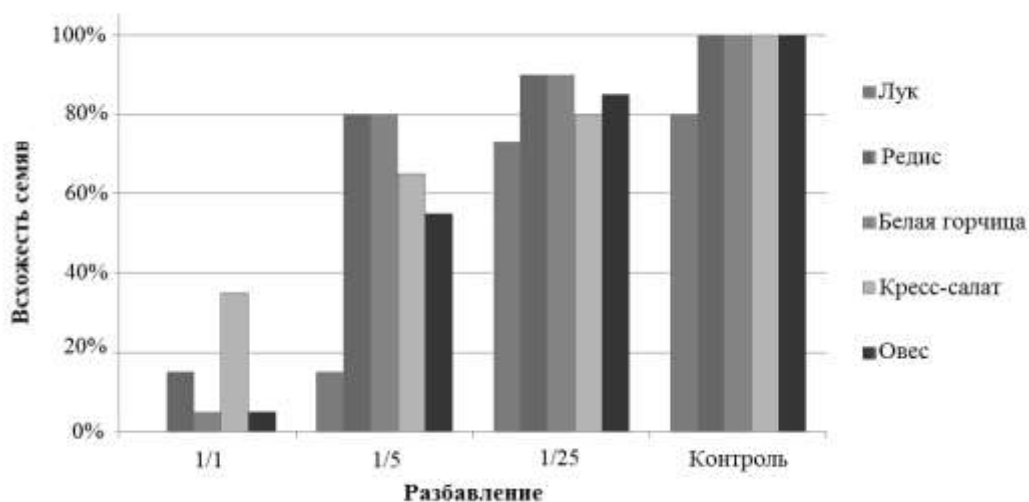
Дальнейшая утилизация технологического раствора возможна в двух направлениях: на сельскохозяйственных полях орошения в соответствии с СанПиН 2.1.573-96, либо путем передачи на очистные сооружения. Поскольку органическая фаза отработанного раствора в ходе озонирования полностью окислена и представлена в составе ОРР только сульфокислотам (СПАВ), стадия биологической очистки не требуется. Сравнение химического состава сточной воды с действующими нормами (таблица 6) показывает, что оба варианта ее использования приемлемы. Для окончательного решения вопроса об утилизации ОРР, согласно действующим нормам, необходимо выполнение его биотестирования.

Для исследования токсичности и генотоксичности применялся рекомендованный Всемирной Организацией Здравоохранения тест на корневых клетках лука («*Allium*-тест»). Корневая система растения известна как один из оптимальных тест-объектов для изучения цитотоксической и цитогенетической активности химических веществ, поскольку меристемы считаются наиболее чувствительными ростовыми тканями растения, и их устойчивость к неблагоприятным условиям внешней среды определяет устойчивость всего организма.

*Allium*-тест дает возможность изучить два аспекта токсичности: а) общую токсичность (или фитотоксичность) на основе угнетения роста корней лука *Allium cepa*, б) цитогентоксичность, по результатам микроскопического исследования хромосомных aberrаций и ядерных аномалий в клетках корневой меристемы.

В рамках стандартной (СанПиН 2.1.7.573-96) методики проведения эксперимента биологическую активность отхода исследовали в разведениях: 1/1; 1/5; и 1/25 мг/мл. Общая токсичность веществ оценивалась на семенах модельных тест-растений: редиса, белой горчицы, кресс-салата и овса, как дающих наиболее стабильные и воспроизводимые данные по сравнению с семенами других культур (горох, огурцы, пшеница, морковь и др.), отличающиеся быстрым ростом, почти 100 % прорастанием и имеющим четко выраженную реакцию на присутствие загрязнителя.

Рисунок 5 – Влияние отработанного рабочего раствора на всхожесть семян всех тест-объектов, %



Результаты эксперимента по оценке всхожести семян лука, редиса, белой горчицы, кресс-салата, овса в отработанном рабочем растворе в вышеуказанных разведениях показали, что тестируемый раствор во всех концентрациях ингибирует прорастание семян по сравнению с контрольными значениями (рисунок 5). Фитотоксичность составила от 65 до 95 % в разведении 1/1, однако в разведении 1/25 фитотоксичность снижается до приемлемого уровня отсутствия опасности для растений.

Для более детальной оценки токсического влияния отработанного рабочего раствора на онтогенез растений проанализировано его действие на ростовые процессы корешков.

Комплексная оценка полученных данных показала, что исследуемый токсикант угнетает ростовые процессы, вызывая гибель семян в разведениях 1/1 и 1/5 (таблица 7). При этом определён индивидуальный характер токсичности исследуемого раствора для разных видов организмов (рисунки 6, 7).

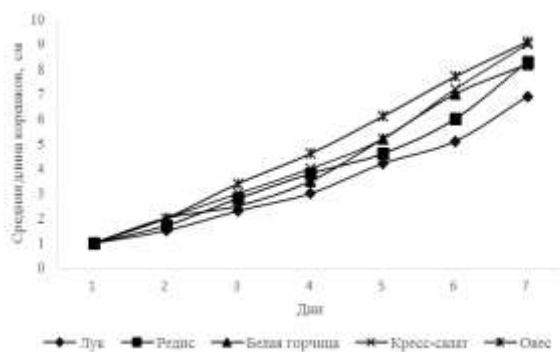


Рисунок 4 - Сравнительный график роста корешков семян при разбавлении 1/25

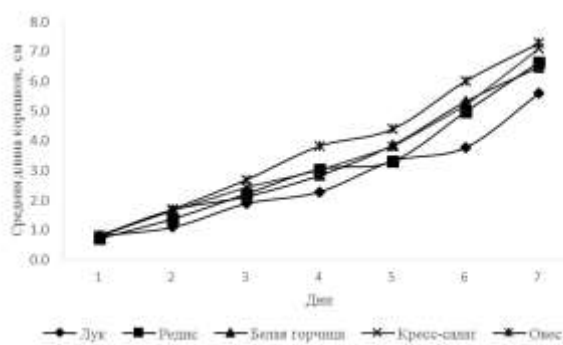


Рисунок 5 - Сравнительный график роста корешков семян при контроле

Таблица 5 – Характеристика влияния токсиканта на рост корней тест-объектов

Тест-объекты	Концентрации отработанного рабочего раствора	Фитозэффект, %	Тест-реакция
Лук	1/1	100	Гибель семян
	1/5	97	Гибель семян
	1/25	92	Эффект торможения
	Контроль	0	Норма
Редис	1/1	95	Гибель семян
	1/5	89	Эффект торможения
	1/25	73	Эффект торможения
	Контроль	0	Норма
Белая горчица	1/1	98	Гибель семян
	1/5	93	Гибель семян
	1/25	77	Эффект торможения
	Контроль	0	Норма
Кресс - салат	1/1	98	Гибель семян
	1/5	96	Гибель семян
	1/25	79	Эффект торможения
	Контроль	0	Норма
Овес	1/1	90	Гибель семян
	1/5	83	Эффект торможения
	1/25	76	Эффект торможения
	Контроль	0	Норма

Результаты эксперимента показали, что наиболее чувствительны к воздействию токсиканта клетки корешковой меристемы лука, что выражалось в угнетении роста корней по сравнению с контрольными значениями и другими тест-объектами. Наибольшую устойчивость к повреждающему воздействию токсиканта проявили семена редиса и овса, длина корешков которых была самой значительной. На 4 и 5 дни эксперимента наблюдался резкий всплеск роста корешков овса, что может быть связано с проявлением биологической активности токсиканта, так как в контрольной серии экспериментов таких перепадов в росте не отмечалось.

Проведён цитологический анализ для установления возможных патологических изменений в клетках корневой меристемы лука.

Результаты экспериментов, проведенных на редисе, горчице, овсе и кресс-салате показали существенную токсичность отработанного рабочего раствора в разведениях 1/1 – 1/5, однако при разбавлении сточной воды в 25 раз фитотоксический эффект исчезает. Аналогичная закономерность установлена и при изучении генотоксичности технологического раствора.

### **Выводы**

1. Путем изучения химического состава отходов одоранта природного газа установлен факт их химической трансформации в процессе хранения с образованием устойчивых дисульфидов, что не позволяет выполнить обезвреживание по известным технологиям. Исследование физико-химических свойств меркаптансодержащих отходов выявило высокую пирофорность донного шлама одоранта, образовавшегося в выведенных из эксплуатации ёмкостях хранения, температура саморазогревания которых при контакте с кислородом воздуха превысила 350°C, что обосновывает необходимость разработки нового способа утилизации данного типа отходов.

2. Разработано и запатентовано универсальное пробоотборное устройство, адаптированное для условий отбора проб жидких отходов одоранта и донного шлама из отработанных ёмкостей хранения одоранта.

3. Сравнительный анализ возможных методов снижения токсичности меркаптансодержащих отходов одоранта показал, что наиболее перспективным является исчерпывающее окисление до стабильных и не обладающих запахом алифатических сульфокислот.

4. В результате экспериментов по выбору окислителя для обезвреживания меркаптансодержащих отходов одоранта с эколого-технологических позиций обоснована наибольшая эффективность применения озонирования в рабочем растворе 2 %-ного карбоната калия по замкнутому циклу.

5. Разработана принципиальная технологическая схема процесса переработки отходов одоранта в двух вариантах. Особенностью выбранной основной схемы является использование обезвреживаемой емкости в качестве реактора. Время обработки емкости не превышает 2 ч.

6. Оценка фитотоксичности и цитогенотоксичности отработанного рабочего раствора процесса обезвреживания показала отсутствие негативного воздействия токсиканта на фитотесты, что позволяет утилизировать данный раствор на действующих очистных сооружениях.

**Основные положения диссертационной работы отражены в следующих публикациях:**

*Публикации в ведущих рецензируемых научно-технических журналах и изданиях, рекомендованных ВАК РФ*

1. Неретин Д.А. Исследования в области обезвреживания выведенных из эксплуатации емкостей хранения одоранта / Неретин Д.А., Шабанов К.Ю., Субботин В.А., Красников П.Е., Пименов А.А., Быков Д.Е. // Газовая промышленность. – 2013. – № 688. – С. 65-67.

2. Неретин Д.А. Экологически безопасный метод утилизации ёмкостей хранения одоранта природного газа / Д.А. Неретин, К.Ю. Шабанов, В.А. Субботин, П.Е. Красников, А.А. Пименов, Д.Е. Быков // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2012. – Т. 14. – № 5-3. – С. 823-828.

3. Неретин Д.А. Разработка метода обезвреживания выведенных из эксплуатации ёмкостей хранения одоранта природного газа / Д.А. Неретин, К.Ю. Шабанов, В.А. Субботин, П.Е. Красников, А.А. Пименов, Н.Г. Кац, С.П. Лесухин, Д.Е. Быков // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2012. – № 4. – С. 293-300.

4. Неретин Д.А., Пименов А.А., Васильев А.В. Оценка фитотоксичности отработанного рабочего раствора обезвреживания емкостей хранения одоранта. // Вестник Казанского технологического университета, в печати.

5. Неретин Д.А., Пименов А.А., Васильев А.В. Применение методов озонирования при утилизации отходов одоранта. // Экология и промышленность России, в печати.

#### *Патенты РФ*

1. Патент РФ № 2537593 Способ очистки резервуара / Субботин В.А., Грабовец В.А., Шабанов К.Ю., Неретин Д.А. Красников П.Е., Пименов А. А., Быков Д.Е. – Заявл. 25.06.2013. Опубл. 10.01.2015, бюл. № 1.

2. Патент РФ № 142737 Пробоотборник / Неретин Д.А., Пименов А.А., Красников П.Е., Гращенко А.А., Быков Д.Е. – Заявл. 19.11.2013. Опубл. 10.07.2014, бюл. № 7.

#### *Тезисы и доклады на конференциях*

3. Неретин Д.А. Серусодержащие продукты нефтегазопереработки как фактор риска развития профессиональной патологии органов дыхания/ Д.А. Неретин, А.А. Пименов, Н.Е. Лаврентьева, Е.В. Петровская // Ашировские чтения: Сб. трудов Международной научно-практической конференции. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – С. 276-277.

4. Неретин Д.А. Экологически безопасный метод утилизации выведенных из эксплуатации ёмкостей хранения одоранта природного газа / Д.А. Неретин, А.А. Пименов // Сборник статей XIII Международной научно-практической конференции «Экологическая безопасность регионов России и риск от техногенных аварий и катастроф». – Пенза, 2013. – С. 53-56.

5. Неретин Д.А. Экологически безопасный метод утилизации ёмкостей хранения одоранта природного газа / Д.А. Неретин, А.А. Пименов // Материалы XVII Всероссийского Конгресса «Экология и здоровье человека». – Самара, 2012. С. 54.

6. Неретин Д.А. Разработка технологии утилизации отходов одоранта газа / Д.А. Неретин, А.А. Пименов, А.В. Васильев // Сборник трудов Всероссийской XV конференции-школы с международным участием «Химия и инженерная экология». – Казань: Изд-во КАИ-КНИТУ, 2015. – С. 57.

7. Неретин Д.А. Исследование отходов одоранта на примере ООО «Газпром Трансгаз Самара» / Д.А. Неретин, А.А. Пименов, А.В. Васильев // Сборник докладов конференции с участием предприятий, учреждений, организаций городского округа Тольятти «Проблемы экологии городского округа Тольятти и пути их решения». – Тольятти: Кассандра, 2015. – С. 248-249.

8. Неретин Д.А., Пименов А.А., Васильев А.В. Исследование окислительной активности озона при утилизации отходов одоранта. В сб. трудов V международного экологического конгресса (VII международной научно-технической конференции) «Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов» ELPIT-2015, гг. Самара-Тольятти, 16-20 сентября 2015 г., изд-во АНО «Издательство СНЦ», г. Самара. Т.4, научный симпозиум «Экологический мониторинг промышленно-транспортных комплексов», с. 224-227. ISBN 978-5-906605-69-6.

9. Неретин Д.А., Пименов А.А., Васильев А.В. Изучение особенностей использования озона для утилизации отходов одоранта. В сб. трудов V международного экологического конгресса (VII международной научно-технической конференции) «Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов» ELPIT-2015, гг. Самара-Тольятти, 16-20 сентября 2015 г., изд-во АНО «Издательство СНЦ», г. Самара. Т. 5, научный симпозиум «Урбоэкология. Экологические риски урбанизированных территорий», с. 224-228. ISBN 978-5-906605-71-9.

*В печати*

Автореферат отпечатан с разрешения диссертационного совета Д 212.289.03  
ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

(протокол № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_ г.)

Редактор Е.С. Захарова

Заказ № \_\_\_\_\_ Тираж 100 экз.

Формат 60x84/16. Отпечатано на ризографе

---

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

Отдел типографии и оперативной печати

443100 г. Самара ул. Молодогвардейская, 244