

АТАНОВА АННА СЕРГЕЕВНА

**УТИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ
ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ, С ПОЛУЧЕНИЕМ СОРБЕНТОВ ДЛЯ
ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ**

03.02.08. Экология (в химии и нефтехимии)

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (ПНИПУ).

Научный руководитель: Глушанкова Ирина Самуиловна
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: Николаева Лариса Андреевна,
доктор технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», г. Казань, кафедра «Технологии в энергетике и нефтегазопереработке», профессор

Татаринцева Елена Александровна,
кандидат технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.», г. Саратов, кафедра «Экология и техносферная безопасность», доцент

Ведущая организация ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Защита состоится «16» декабря 2021 г. в 13 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Пермского национального исследовательского политехнического университета Д ПНИПУ.05.02, по адресу: 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29, ауд. 345.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (www.pstu.ru).

Автореферат разослан «__» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д ПНИПУ.05.02,
кандидат технических наук, доцент

Калинина Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Композиционные полимерные материалы, содержащие в качестве связующего компонента фенолформальдегидные смолы (текстолит, древесностружечные плиты – ДСтП), широко используются в хозяйственной деятельности, их производство ежегодно увеличивается и, соответственно, сопровождается ростом образующихся отходов.

Утилизация полимерных отходов является одной из сложно решаемых экологических проблем. В настоящее время отходы текстолита и ДСтП в основном складываются на полигонах твердых коммунальных отходов, биохимическая, фото- и химическая деструкция которых сопровождается эмиссиями токсичных примесей (формальдегид, фенол, бензол и др.) в объекты окружающей среды.

Анализ способов переработки полимерных отходов показал, что одним из перспективных направлений утилизации отходов ДСтП и текстолита является их термическая конверсия с получением дешевых углеродных сорбентов (УС). Получение углеродных сорбентов с заданными свойствами, расширение областей их использования – одна из актуальных задач.

Синтез УС из природных и синтетических полимеров осуществляется по двухстадийной технологии, включающей пиролиз полимерного сырья с получением карбонизатов и их физическую или химическую активацию. Обоснование возможности совмещения стадий пиролиза и химической активации при термохимической утилизации полимерных отходов позволит значительно упростить процесс получения УС.

Одним из способов регулирования условий пиролитической деструкции отходов и свойств образующихся продуктов является проведение пиролиза в присутствии катализаторов.

Известно, что в процессах карбонизации и пиролиза углеводородов в качестве катализаторов используют d-элементы (никель, медь, марганец). Катализаторы влияют на выход продуктов пиролиза, позволяют снизить температуру и увеличить скорость деструкции углеводородов. Каталитический пиролиз отходов текстолита и ДСтП практически не изучен.

Комплексное исследование процессов термохимической и каталитической переработки отходов текстолита и ДСтП, позволит разработать способы получения УС с заданными свойствами, расширить ассортимент сорбентов экологического назначения.

Разработка технических решений и технологий переработки многотоннажных полимерных отходов, содержащих фенолформальдегидные смолы, с получением углеродных сорбентов, актуальна и позволит решить не только проблему их утилизации, но и обеспечит повышение эффективности очистки сточных вод.

Степень разработанности темы исследования. Работа базируется на исследованиях отечественных и зарубежных учёных: В.Н. Клушина, В.М. Мухина, А.В. Грибанова,

Ю.Н. Сазанова, Б. Берингера, С.С. Ставицкой, О.И. Поддубной, М.Э. Петрова, Ю.В. Луговой, Ю.Ю. Косивцова, В.Г. Систера, С.Н. Xia, X. Lin, С.Х. Tong, D.S. Rehan, M. Miandad, R. Barakat, M.A. Ismail, T. Almeel bi и других.

Цель работы – разработка способов термохимической утилизации композиционных полимерных отходов, содержащих фенолформальдегидные смолы, с получением углеродных сорбентов экологического назначения.

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

1. Проведена оценка воздействия отходов, содержащих фенолформальдегидные смолы (ФФС), и способов их утилизации на природные экосистемы.

2. Исследованы процессы термохимической деструкции отходов текстолита и ДСтП с получением углеродных сорбентов. Определены основные факторы, влияющие на свойства получаемых сорбентов, и установлены параметры процесса переработки.

3. Исследованы закономерности каталитического пиролиза отходов ДСтП и текстолита с получением углеродных сорбентов.

4. Проведены исследования по извлечению бензола, толуола и фенола на полученных образцах сорбентов.

5. Разработаны технические решения по термохимической утилизации композиционных полимерных отходов, содержащих ФФС, с получением углеродных сорбентов.

Объект исследования: отходы композиционных полимерных материалов, содержащих ФФС.

Предмет исследования: закономерности процессов утилизации отходов текстолита и древесностружечных плит с получением углеродных сорбентов.

Научная новизна:

1. Установлено влияние условий проведения пиролиза отходов текстолита и активации карбонизатов гидроксидом калия на выход, пористую структуру, сорбционные свойства углеродных сорбентов. Полученные УС по основным характеристикам сопоставимы с промышленными дроблеными марками активных углей (АУ).

2. Доказана возможность получения углеродных сорбентов по одностадийной технологии термохимическим пиролизом смеси, состоящей из полимерного отхода, содержащего ФФС, и гидроксида калия. Определены условия процесса: температура 700 °С, массовое соотношение отход : КОН – 1 : (1-0,2), время выдержки при конечной температуре – 60 мин.

3. Установлено влияние катализаторов при низкотемпературном пиролизе отходов текстолита и ДСтП, в качестве которых использовали соли меди (I, II) и никеля (II), на выход, параметры пористой структуры и сорбционные свойства полученных углеродных сорбентов. Определена оптимальная доза катализаторов, необходимая для формирования пористых углеродных сорбентов (2 масс. %).

4. Выявлено, что полученные образцы углеродных сорбентов эффективно извлекают фенол, бензол, толуол из производственных сточных вод. Сорбенты, полученные способом термокаталитического пиролиза отходов, обладают бактерицидными свойствами. Показано, что их использование для глубокой очистки биологически очищенных сточных вод позволяет увеличить фильтроцикл и снизить биообрастание сорбентов.

Методология и методы исследования

Отходы текстолита и древесностружечных плит обладают высокой теплотворной способностью и развитой структурой, что позволило полагать о возможности применения для их утилизации методы термохимического и каталитического пиролиза с получением пористых сорбционных материалов. В работе использовались основные методологические подходы, применяемые при получении промышленных активных углей, включающие термический анализ процессов деструкции сырья, определение условий карбонизации и активации образцов, анализ технических характеристик и сорбционных свойств полученных сорбентов.

Положения, выносимые на защиту:

- выявленные закономерности термохимической утилизации композиционных полимерных отходов, содержащих ФФС, характеристики полученных УС;
- условия проведения каталитического пиролиза ДСтП с получением углеродных сорбентов;
- свойства и пористая структура полученных образцов углеродных сорбентов на основе отходов, содержащих ФФС;
- применение полученных УС для извлечения из воды малорастворимых ароматических соединений и для очистки биологически очищенных сточных вод;
- технические решения по утилизации и переработке композиционных полимерных отходов, содержащих ФФС, с получением сорбционных углеродных материалов.

Область исследования соответствует требованиям паспорта научной специальности ВАК 03.02.08. Экология (в химии и нефтехимии), а именно п.4.5 и п.4.9.

Практическая значимость работы:

Разработаны способы термохимического и каталитического пиролиза композиционных полимерных отходов, содержащих ФФС, и физико-химические основы технологии получения углеродных сорбентов экологического назначения.

Получен патент РФ на изобретение № 2616679 «Способ получения углеродного сорбента». Разработанные технические решения по получению сорбентов из отходов текстолита апробированы на АО «Сорбент» (г. Пермь), опытные образцы сорбентов применены для извлечения нефтепродуктов из буровых промывочных пластовых вод на буровых площадках ООО «Западно-Уральская Буровая Компания» (г. Пермь).

Результаты исследований используются в курсах лекций для студентов, обучающихся по направлению «Техносферная безопасность».

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта № FSNM-2020-0024 «Разработка научных основ экологически чистых и природоподобных технологий и рационального природопользования в области добычи и переработки углеводородного сырья».

Личный вклад автора. Автором проведен анализ научно-технической информации, лабораторные и укрупненные лабораторные исследования по получению и применению углеродных сорбентов, полученных при термохимической и термokatалитической утилизации отходов текстолита и ДСтП, разработаны технические решения по изготовлению сорбентов.

Достоверность результатов исследования

В работе использованы стандартные методы и методики, принятые в адсорбционной технике, современное аналитическое оборудование. Полученные результаты лабораторных исследований апробированы в опытно-промышленных условиях.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на XIII Всероссийской научно-практической конференции «Экология и научно-технический прогресс. Урбанистика (2015, Пермь), XVI Международной научной конференции «Химия и инженерная экология» (2016, Казань), Всероссийской научно-практической конференции «Химия. Экология. Урбанистика» (2020, 2021, Пермь).

Премии. Диплом II степени на II Всероссийском конкурсе научно-исследовательских работ студентов и аспирантов ВУЗов и научных академических институтов России по естественным, техническим и гуманитарным наукам «Шаг в науку» (2016, Томск).

Публикации. Основные результаты по теме диссертационной работы опубликованы в восьми печатных работах, из них две статьи опубликованы в журналах международной базы цитирования (Scopus, GeoRef, Chemical Abstracts), две статьи – в журналах, рекомендуемых ВАК РФ, получен один патент РФ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и заключения, содержит список литературы из 107 источников. Текст изложен на 116 страницах, иллюстрирован 31 рисунком и включает 23 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрена актуальность работы, определены цель и задачи.

Первая глава посвящена анализу условий образования отходов текстолита и ДСтП и их воздействию на экосистемы; представлен обзор научно-технической информации по утилизации полимерных отходов и обоснован выбор способа переработки отходов с получением углеродных сорбентов. Показано, что на формирование пористой структуры УС влияет строение структурного звена полимера, степень ароматичности и наличие кислорода в звене полимера, и чем выше эти показатели, тем вероятнее формирование микропористой структуры сорбента. Высокая степень ароматичности (80 %) и содержание кислорода (17 %) в структурном звене ФФС-[-C₆H₃(OH)-CH₂-]_n, а также наличие

целлюлозной составляющей (текстолит) и древесины (ДСтП) позволило полагать о перспективности термической переработки композиционных полимерных отходов, содержащих ФФС, с получением сорбентов.

Известно, что одним из способов управления процессом пиролиза твердых и жидких углеводородов является введение в систему катализаторов. Анализ научно-технической и патентной информации по каталитическому пиролизу углеводородного сырья, каменного угля показал, что катализатор влияет на формирование пористой структуры карбонизата, что позволяет использовать метод для получения сорбционных материалов. В главе сформулированы направления исследований.

Во второй главе описаны методы и методики проведения исследований, а также современное аналитическое оборудование, используемое для определения параметров пористой структуры и контроля процессов термической утилизации отходов.

В качестве прекурсоров использовали отходы текстолита марки Б и отходы ДСтП средней плотности марки Р2 с влажностью не более 13 %. Пиролиз и активацию образцов проводили в термическом лабораторном модуле. Основные характеристики сорбентов определяли стандартными методами, пористую структуру УС – на анализаторе сорбции газов-NOVA 1200e. Методом рентгеновского микроанализа на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N (Япония), оснащенный рентгеновским энерго-дисперсионным спектрометром, проведены исследования поверхности образцов и определен элементный состав. Для анализа бактерицидных свойств УС, полученных термокаталитическим пиролизом использованы методы микроскопического анализа. Результаты экспериментов обрабатывались стандартными методами.

Третья глава посвящена исследованиям закономерностей термохимической переработки полимерных отходов текстолита и ДСтП с получением углеродных сорбентов.

1. Исследование процессов термической деструкции отходов текстолита и древесностружечных плит.

Для определения условий проведения процессов термохимической утилизации отходов был проведен дифференциальный термический анализ (ДТА) образцов текстолита и ДСтП в среде аргона. На рисунке 1 представлены кривые ДСК и ТГ образца ДСтП.

Установлено, что процесс термической деструкции отхода с образованием карбонизата протекает в интервале температур 400-550 °С. Выход карбонизата составляет 50-55 % от исходной массы образца. Подобные результаты получены и для образцов текстолита.

Для определения условий проведения процесса пиролиза отходов, содержащих фенолформальдегидные смолы, на примере пиролиза отходов текстолита исследовалось влияние продолжительности обработки при конечной температуре 600 °С на выход карбонизата, величину суммарной пористости и насыпной плотности пиролизатов. Результаты исследований представлены в таблице 1.

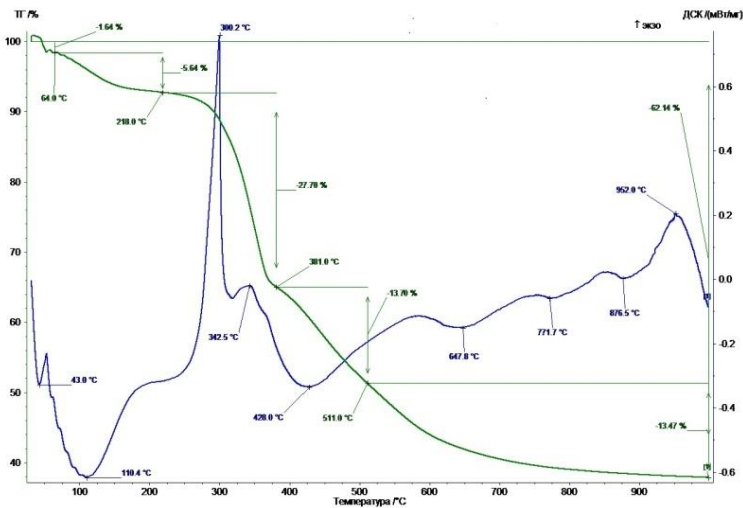


Рисунок 1 – Кривые ДСК и ТГ образца ДСтП

Таблица 1 – Влияние длительности пиролиза на физико-химические и сорбционные свойства пиролизованных отходов текстолита

Показатель	Ед. изм.	Время выдержки, мин			
		15	30	45	60
Карбонизат	%	64	60	57	55
Насыпная плотность	г/см ³	0,58	0,55	0,52	0,48
Суммарный объем пор	см ³ /г	0,30	0,33	0,47	0,49
Емкость по парам бензола	см ³ /г	0,12	0,12	0,16	0,16

2. Получение углеродных сорбентов из отходов текстолита методом низкотемпературного пиролиза и активации карбонизатов гидроксидом калия.

На первом этапе исследований получение углеродных сорбентов из отходов текстолита проводили по двухстадийной технологии, включающей пиролиз дробленых отходов текстолита при температуре 600 °С и активацию полученных пиролизатов гидроксидом калия при температуре 800 °С.

Исследовалось массовое соотношение пиролизат: КОН, длительность обработки при конечной температуре на выход и свойства углеродных сорбентов. Для сравнительной оценки свойств сорбентов получены образцы УС активацией пиролизованных отходов паром при температуре 900 °С, который традиционно используется при изготовлении АУ. Контролировали процесс по величине сорбционной активности образцов по йоду и индикатору – метиленовый голубой (МГ). На рисунке 2 представлены результаты исследований сорбционных свойств образцов и промышленного АУ марки КАУ (дробленый кокосовый активный уголь). Установлено, что при активации пиролизатов гидроксидом калия наблюдается повышение сорбционной емкости сорбента по йоду в сравнении с образцами, полученными физической активацией. Определены параметры пористой структуры УС. Показано, что полученные образцы сорбентов по параметрам пористой структуры не уступают промышленному дробленому АУ марки КАУ (кокосовый

Установлено, что полученные карбонизаты представляют собой дробленный материал, который сохраняет исходную форму и характеризуется высокой прочностью.

При длительности пиролиза 45 минут достигается выход продукта 57 %, суммарная пористость – 0,47 см³/г.

активный уголь). Установлены условия проведения активации, позволяющие получать пористые углеродные сорбенты: длительность обработки при конечной температуре – 15 мин, соотношение пиролизат : КОН – 1:1.

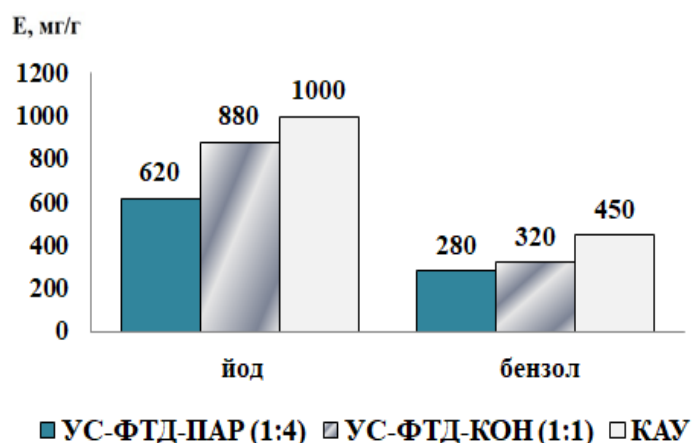


Рисунок 2 – Сорбционные свойства углеродных сорбентов, синтезированных в процессе парогазовой и химической активации гидроксидом калия

Повышение качественных характеристик сорбентов, полученных активацией карбонизатов КОН, по сравнению с активацией паром объясняется интеркалирующим действием продуктов взаимодействия карбонизата с КОН, которые могут проникать в поры, приводить к газификации угля с выделением CO_2 и образованием пор.

Анализ полученных результатов, научно-технической информации по механизмам взаимодействия карбонизатов, углей с гидроксидом калия позволил полагать о возможности совмещения стадий

карбонизации и активации и получении УС термохимическим пиролизом отходов в присутствии КОН, что значительно упростит технологию изготовления сорбента и снизит затраты на производство.

3. Термохимическая утилизация отходов текстолита и ДСтП с получением углеродных сорбентов. Синтез сорбентов проводили термохимической пиролитической обработкой дробленых образцов отходов текстолита или ДСтП при температуре $750\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии гидроксида калия. Определялось влияние температуры, соотношения отход полимера : КОН, длительности обработки на сорбционные свойства полученных образцов. Массовые соотношения отход : КОН составляли 1 : (1-0,2), темп. нагрева – 10 град/мин, время выдержки при конечной температуре – 30 и 60 мин. Основные технические характеристики и параметры пористой структуры полученных сорбентов представлены в таблице 2.

Образцы УС характеризуются достаточно высокой сорбционной активностью по йоду и красителю метиленовому голубому (МГ), что свидетельствует о развитии микропористой структуры и способности образцов к сорбции как низкомолекулярных органических соединений, например, толуола, бензола, фенола и др., так и красителей, олигомеров, нефтепродуктов. Параметры пористой структуры полученных УС сопоставимы с промышленными марками дробленых АУ (КАУ, БАУ).

Установлено, что при пиролизе отходов ДСтП оптимальным массовым соотношением ДСтП : гидроксид калия является 1 : 0,2, так как при дальнейшем увеличении доли активирующей добавки не происходит улучшения сорбционных характеристик сорбента,

но при этом значительно понижается практический выход УС с 34 % до 17 %. При термохимическом пиролизе отходов текстолита наиболее качественные сорбенты получены при соотношении текстолит : гидроксид калия – 1 : 1.

Таблица 2 – Технические характеристики и параметры пористой структуры УС

Показатель	Ед. изм.	УС-Т-1	УС-ДП-1	УС-ДП-2
Массовое соотношение отход : КОН	-	1:1	1:0,2	1:1
Технические характеристики				
Выход	%	47	34	17
Зольность		1,1	3,5	3,7
Насыпная плотность	г/см ³	0,54	0,26	0,34
Параметры пористой структуры УС				
W _о	см ³ /г	0,23	0,23	0,27
V _{ми}		0,21	0,22	0,24
V _{ме}		0,03	0,03	0,03
E	кДж/моль	20,9	21,34	21,75
X	нм	0,62	0,70	0,65
Средний радиус пор		0,92	0,84	0,73
S _{ми}	м ² /г	580	742	634
S _{БЭТ}		514	683	598

(V_{ми}– объем микропор, V_{ме}– объем мезопор, W_о– предельный объем адсорбционного пространства,

E– характеристическая энергия адсорбции, X– размер микропор по ДР, S_{БЭТ},

S_{ми}– удельная поверхность УС и микропор)

В ходе проведения исследований экспериментально доказана возможность использования метода термохимического пиролиза для получения УС с регулируемыми параметрами пористой структуры и свойствами.

Одним из способов управления процессами пиролитической деструкции отходов и свойствами получаемых продуктов является проведение пиролиза в присутствии катализаторов. Исследование возможности использования способа для утилизации отходов, содержащих ФФС, позволит расширить спектр получаемых из отходов УС.

4. Термокаталитический пиролиз отходов текстолита и ДСтП с получением углеродных сорбентов.

В работе исследовалась возможность применения метода каталитического пиролиза отходов, содержащих ФФС, для получения УС. В качестве катализаторов были использованы хлориды меди (I, II) и сульфат никеля – NiSO₄·7H₂O. Выбор катализаторов обусловлен возможностью ионов никеля (II) и меди (I, II) образовывать карбонилы, связывать компоненты пиролизных газов, что может способствовать интенсификации процессов термической деструкции фенолформальдегидной составляющей отходов.

Термокаталитический пиролиз отходов проводили следующим образом: измельченные отходы импрегнировали концентрированными растворами реагентов (сульфат никеля (II) и хлориды меди (I, II)) в определенном соотношении, затем подвергали пиролизу при

температуре 600 °С. Содержание катализатора в смеси составляло 2 и 5 % от массы отходов.

Установлено, что введение катализаторов влияет на выход, сорбционные свойства и параметры пористой структуры образующихся пиролизатов. Результаты исследований пористой структуры и сорбционной способности свойств полученных образцов сорбентов представлены на рис. 3. В таблице 3 представлены параметры пористой структуры сорбентов (доля катализатора – 2 %).

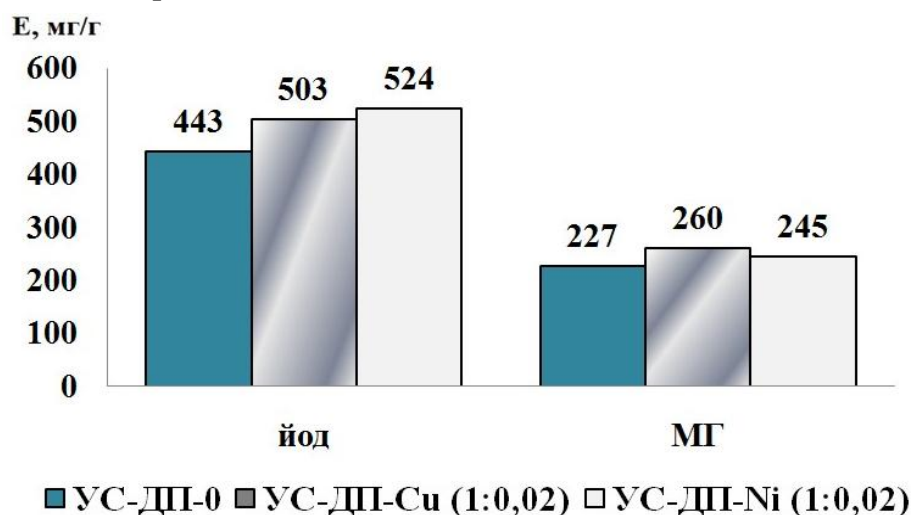


Рисунок 3 – Адсорбционные свойства УС, полученные термokatалитическим методом (Образцы сорбентов, полученные из отходов ДСтП без катализатора, обозначены как УС-ДП-0, в присутствии катализаторов – УС-ДП-Сu, УС-ДП-Нi)

Таблица 3 – Характеристика углеродных сорбентов, полученных при термokatалитическом пиролизе отходов ДСтП

Показатель		Ед. изм.	БАУ	УС-ДП ₀	УС-ДП _{Cu}	УС-ДП _{Ni}
$V_{ми}$		см ³ /г	0,22	0,12	0,20	0,18
$V_{ме}$			0,081	0,021	0,02	0,03
W_o			0,33	0,13	0,22	0,20
E		кДж/моль	23,17	20,85	23,00	22,00
Размер микропор (DR)		нм	0,58	0,62	0,57	0,59
Средний радиус пор			0,84	0,66	0,90	0,94
Ионо-обменная емкость	NaOH	ммоль (экв)/г	1,0±0,1	1,7±0,2	2,6±0,2	2,5±0,25
	HCl		0,63±0,1	1,3±0,3	2,2±0,4	3,7±0,4

Присутствие катализаторов сопровождается увеличением выхода продукта с 20 до 35 %. Введение в систему соли меди при соотношении ДСтП : катализатор (1:0,02) позволяет увеличить сорбционную активность образцов УС по йоду на 40 %. Увеличение доли каталитической добавки с 2 % до 5 % не привело к значительному повышению сорбционной активности образцов. Анализ результатов показал, что проведение каталитического пиролиза отходов при выбранных оптимальных условиях позволяет

получить образцы УС с развитой микропористой структурой. Природа катализатора не оказывает значительного влияния на параметры пористой структуры.

Для определения механизма каталитического пиролиза отходов методом рентгеновского микроанализа на сканирующем электронном микроскопе, оснащённом рентгеновским энерго-дисперсионным спектрометром, получены спектры образцов синтезированных сорбентов и определен элементный состав поверхности в исследуемых точках. Установлено, что металлы и их соединения встраиваются в структуру формирующегося углеродного сорбента. В таблице 4 представлен элементный состав поверхности УС-ДП-Ni, УС-ФТД-Ni.

Таблица 4 – Элементный состав фрагментов поверхности сорбентов

Образец	Атомарное содержание, %					
	C	O	Ni	Na	K	S
УС-ДП-0	90,21	8,79	0	0	0	0
УС-ДП- Ni	64,59	18,11	8,3	0	4,8	4,2
УС-ФТД-Ni	62,6	20,8	6,6	5,4	0	4,6

Согласно полученным результатам при каталитическом пиролизе отходов значительно возрастает доля кислорода в структуре сорбентов, что можно объяснить образованием гидросульфата никеля, оксида никеля, а также оксида серы (VI), который может участвовать в процессах окисления углеродной поверхности с формированием поверхностных кислородсодержащих групп (карбокисльных или фенольных), о чем свидетельствует повышенная ионообменная способность полученных образцов УС (таблица 3).

В четвертой главе представлены результаты исследований по применению углеродных сорбентов, полученных из текстолита и ДСтП, для очистки сточных вод нефтехимических производств на примере очистки модельных растворов фенола, бензола и толуола. Изотермы адсорбции фенола на УС-ФТД-КОН (1:1) и АГ-3 представлены на рисунке 4 (а, б).

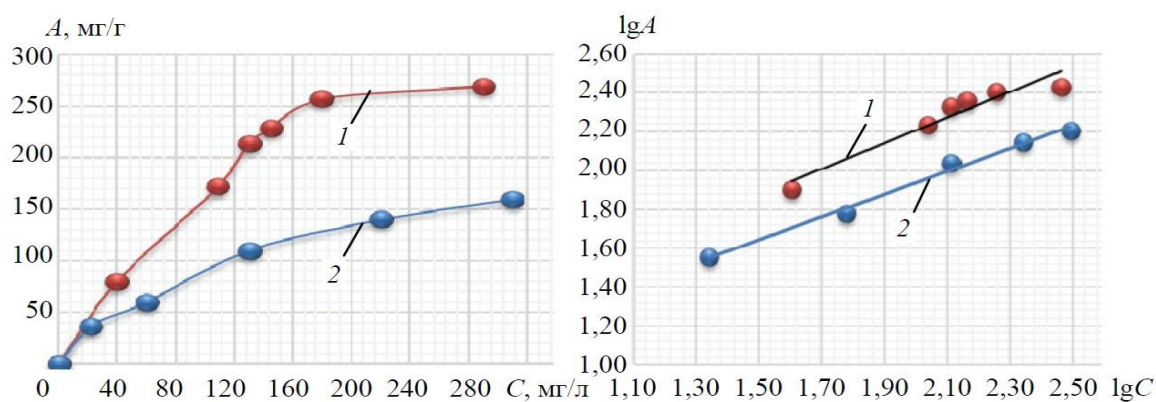


Рисунок 4 – Изотермы адсорбции фенола на УС-ФТД-КОН и АГ-3 (а) и изотермы, построенные в координатах уравнения Фрейндлиха (б): 1– УС-ФТД-КОН; 2– АГ-3

Рассчитаны основные константы в уравнении:

$$\text{УС-ФТД-КОН: } A = 7,8 \cdot C^{1/1,5} \quad \text{АГ-3: } A = 5,75 C^{1/1,7}$$

Проведенные исследования показали, что сорбционная емкость по фенолу на образце УС-ФТД-КОН в 1,7-1,8 превышает эту величину по сравнению с АУ марки АГ-3, который применяется для очистки сточных вод. Анализ изотерм адсорбции бензола и толуола показал, что полученные образцы сорбентов не уступают по эффективности известным промышленным маркам АУ – АГ-3 и БАУ.

Известно, что металлы – никель, медь, кобальт и их оксиды обладают бактерицидными свойствами, что позволило полагать о возможности использования УС, полученных методом низкотемпературного каталитического пиролиза, в качестве бактерицидных сорбентов. Биологически очищенные сточные воды нефтехимических производств перед сбросом в водоем подвергаются дополнительной сорбционной очистке и одной из основных проблем, приводящей к снижению эффективности работы фильтров с неподвижным слоем сорбента, является их биообрастание в результате биосорбции повышение гидравлического сопротивления. В работе на примере доочистки биологически очищенных сточных вод нефтехимического предприятия проведены исследования по оценке бактерицидной способности образцов УС, полученных каталитическим пиролизом отходов ДСтП. Проведены микроскопические исследования поверхности образцов сорбентов после их использования для очистки биологически очищенных сточных вод в динамическом режиме. Установлено, что на образцах УС-ДП-Сu и УС-ДП-Ni практически не формируется биопленка, что значительно увеличивает эффективность очистки воды и ресурс сорбента. Фрагменты поверхности сорбентов, полученные на стереомикроскопе при увеличении $\times 10$, представлены на рисунке 5.

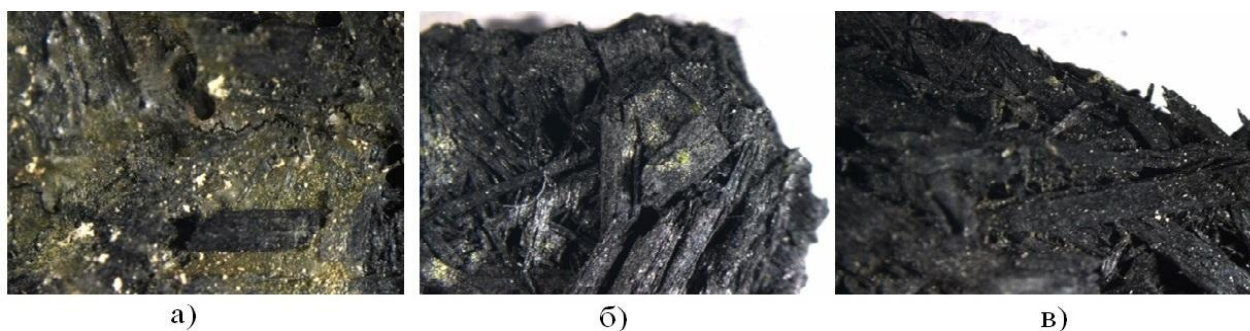


Рисунок 5 – Фотоснимки фрагментов поверхности отработанных УС (увеличение $\times 10$)
а) УС-ДП-0, б) УС-ДП-Сu, в) УС-ДП-Ni

Использование полученных образцов УС для глубокой очистки биологически очищенных сточных вод позволит увеличить фильтроцикл и снизить биообрастание сорбентов в процессе сорбционной очистки.

Глава 5 посвящена описанию технических решений утилизации полимерных отходов, содержащих ФФС, с получением углеродных сорбентов, жидкого топлива, карбоната кальция. Операционная модель процесса термокatalитической утилизации отходов представлена на рисунке 6.

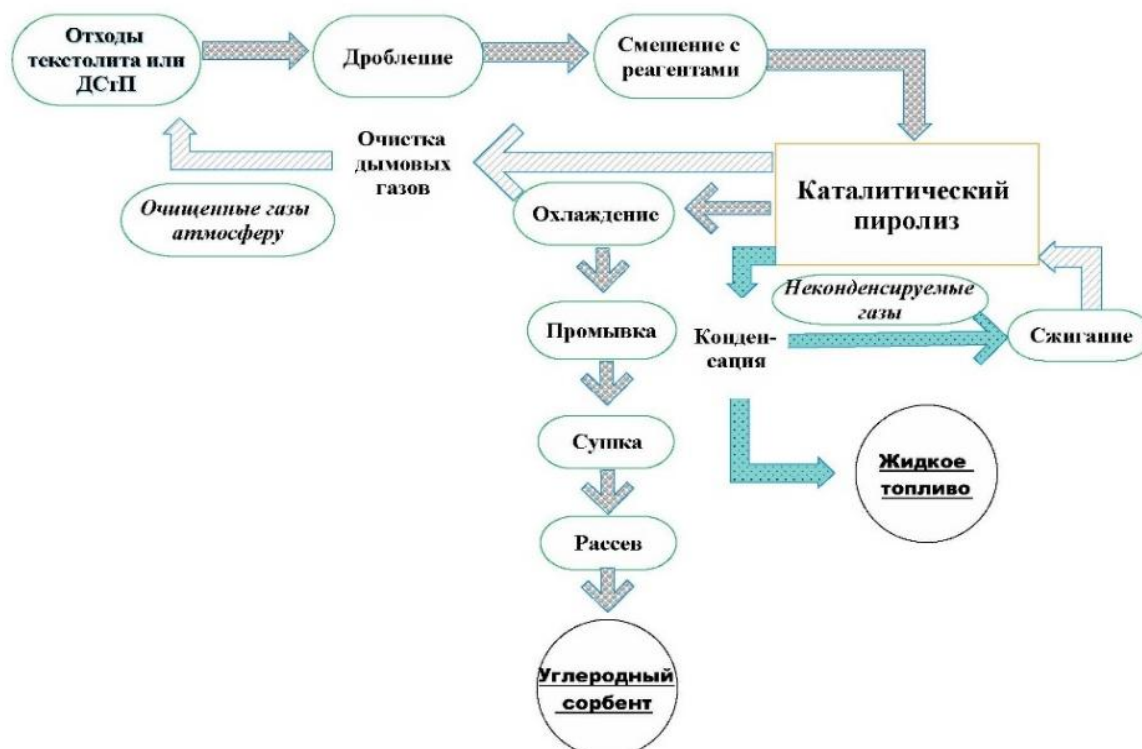


Рисунок 6 – Операционная модель термокатализической переработки полимерных отходов текстолита и ДСтП

В соответствии с представленной моделью измельченные отходы текстолита или ДСтП подаются в емкость, куда в заданных пропорциях дозируется раствор катализатора, затем смесь загружают в барабанную вращающуюся печь ретортного типа, где они подвергаются пиролизу. Образующиеся пиролизные газы подаются в конденсатор для выделения из них жидкой топливной фракции, а неконденсируемая часть поступает в топочную камеру для дожигания и подачи в ретортную печь для поддержания требуемой температуры. Дымовые газы, выходящие из пространства между стенкой печи и ретортой, перед выбросом в атмосферу подвергаются очистке от пыли в циклоне и от газовых примесей (диоксид углерода, диоксид серы или хлороводород) в абсорбере, в который подается водная суспензия, содержащая гидроксид кальция. Полученный углеродный материал охлаждают, промывают водой, сушат.

Рассчитан материальный баланс процесса синтеза УС методом термохимического пиролиза, приведены расчеты эколого-экономической эффективности разработанных технических решений по утилизации полимерных отходов, содержащих ФФС.

В приложениях представлены результаты апробации разработанной технологии получения углеродных сорбентов и применения сорбентов УС-ФТД-КОН и П-ДП-Ni для извлечения эмульгированных и растворенных нефтепродуктов из буровых промывочных пластовых вод.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведенный обзор научно-технической информации по способам и технологиям утилизации полимерных отходов позволил обосновать выбор метода утилизации

полимерных отходов, содержащих фенолформальдегидные смолы, – пиролитическая деструкция с получением углеродных сорбентов.

2. Термический анализ процессов деструкции отходов, проведенные экспериментальные исследования пиролиза отходов текстолита с последующей активацией полученных карбонизатов паром или гидроксидом калия позволили разработать способы получения углеродных сорбентов по параметрам пористой структуры и сорбционным свойствам сопоставимым с известными промышленными марками дробленых активных углей. Определены условия проведения процесса: температура пиролиза – 600 °С, температура нагрева – 10 град/мин с последующей активацией полученного пиролизата гидроксидом калия при 800 °С или паром при 900 °С. Оптимальное массовое соотношение пиролизат: КОН – 1:1, пиролизат : пар – 1:4. Установлено, что активация пиролизованных отходов текстолита гидроксидом калия позволяет получить однородномикропористый сорбент.

3. Установлена возможность получения УС из отходов текстолита и ДСтП методом термохимического пиролиза в присутствии КОН в одну стадию и обоснованы основные параметры процесса: температура 600-650 °С, скорость нагрева – 10 С/мин, выдержка при конечной температуре – 30 мин, массовое соотношение ДСтП : КОН – 1:0,2, текстолит : КОН – 1:1.

4. Для получения сорбентов с заданными свойствами проведены исследования каталитического пиролиза отходов текстолита и ДСтП в присутствии солей никеля (II) или меди (I, II). Определено влияние дозы катализаторов на формирование пористой структуры и сорбционных свойств УС. Оптимальная доза катализатора составляет 2 масс. %, температура пиролиза – 600 °С.

5. Полученные образцы сорбентов применимы для глубокой очистки сточных вод нефтехимических предприятий. УС, содержащие в структуре ионы никеля или меди, проявляют бактерицидные свойства, что позволяет эффективно использовать их для доочистки биологически очищенных сточных вод.

6. Разработаны технические решения по утилизации полимерных композиционных отходов текстолита и ДСтП с получением углеродных сорбентов способами термохимического и каталитического пиролиза, рассчитаны ориентировочные эколого-технические показатели представленных технологий.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

Публикации в ведущих рецензируемых научных изданиях и в изданиях, приравненных к ним:

1. Атанова А.С. Критерии выбора синтетических полимерных отходов в качестве сырья для получения углеродных сорбентов / Я.И. Вайсман, И.С. Глушанкова, Л.В. Рудакова, А.А. Сурков, **А.С. Атанова** // Экология и промышленность России. – 2020. – №10. – С. 13-19 (**GeoRef, Scopus**).

2. Атанова А.С. Влияние катализирующих добавок на процесс получения углеродных сорбентов из отходов древесностружечных плит / И.С. Глушанкова, **А.С. Атанова** // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2021. – №3 С. 391-399 (**Chemical Abstracts**).

3. Атанова А.С. Термохимическая утилизация отходов текстолита с получением активных углей с однородной микропористой структурой // И.С. Глушанкова, **А.С. Атанова** // Вопросы современной науки и практики. Университет им. Вернадского. – 2020. – №3. – С. 9-18 (**ВАК**).

4. Атанова А.С. Получение углеродных бактерицидных сорбентов из отходов древесностружечных плит // И.С. Глушанкова, М.М. Комбарова, **А.С. Атанова** // Вопросы современной науки и практики. Университет им. Вернадского. – 2021. – №2. – С. 7-15 (**ВАК**).

Патенты

5. Атанова А.С. Способ получения углеродного сорбента: патент на изобретение: №2616679 Российская Федерация, МПК С01В 31/08/ Глушанкова И.С., Вайсман Я.И., **Атанова А.С.**, Муфтиева М.С., Докучаева Д.В.; Заявитель и патентообладатель «Пермский национальный политехнический университет». – № 2016111885; заявл. 29.03.2016; опубл. 18.04.2017; Бюл. №11.

Прочие работы по теме диссертации:

6. Атанова А.С. Разработка технических решений по получению сорбционных материалов из полимерных отходов на основе фенолформальдегидных смол / **А.С. Атанова**, И.С. Глушанкова, Е.Е. Гарибзянова, А.К. Шутова // Экология и НТП. Урбанистика: сб. ст. по материалам Всеросс. науч.-практ. конф. – Пермь: Изд-во ПНИПУ, 2015. – С. – 351-359.

7. Атанова А.С. Термические методы переработки многотоннажных полимерных отходов с получением сорбентов экологического назначения / **А.С. Атанова**, Д.В. Докучаева, И.С. Глушанкова, Е.Д. Гарибзянова, А.К. Шутова // Химия и инженерная экология: Материалы XVI междунар. науч. конф., посвященной 15-летию реализации принципов Хартии Земли в Республике Татарстан – Казань: Изд-во Фолиант, 2016 – С. – 93-96.

8. Атанова А.С. Термокаталитический пиролиз отходов текстолита с получением углеродных сорбционных материалов / **А.С. Атанова**, И.С. Глушанкова // Химия. Экология. Урбанистика: сб. ст. по материалам Всеросс. науч.-практ. конф. (с междунар. участием) – Пермь: Изд-во ПНИПУ, 2021. – С. – 249-253.