

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ**  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

На правах рукописи

**Атанова Анна Сергеевна**

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

**Специальность 03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии)**

**Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

**Научный руководитель:  
доктор технических наук,  
профессор,  
Глушанкова И.С.**

**Пермь 2021**

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ.....	11
1.1. Характеристика композиционных полимеров, содержащих фенолформальдегидные смолы, и образующихся отходов .....	11
1.2. Анализ воздействия отходов, содержащих фенолформальдегидные смолы, на объекты окружающей среды.....	15
1.3. Способы утилизации и переработки полимерных отходов .....	19
1.4. Получение углеродных сорбентов из полимеров .....	24
1.4.1. Получение и свойства углеродных сорбентов – активных углей.....	24
1.4.2. Основы производства активных углей .....	26
1.5. Способы получения активных углей из полимеров .....	28
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	33
2.1. Программа проведения исследований .....	33
2.2. Методика проведения термического анализа процессов деструкции и пиролиза отходов текстолита и древесностружечных плит .....	33
2.3. Методика проведения исследований активации карбонизованных отходов текстолита и древесностружечных плит водяным паром и гидроксидом калия .....	35
2.4. Методика проведения термокаталитического пиролиза отходов текстолита и древесностружечных плит с получением углеродных сорбентов .....	36
2.5. Методики определения технических и сорбционных свойств углеродных сорбентов, полученных при термохимической утилизации отходов текстолита и древесностружечных плит .....	37
2.6. Методика определения ионов меди (I, II) и никеля (II) .....	38
2.7. Определение ионообменной емкости сорбентов .....	39
2.8. Методика определения элементного состава поверхности сорбентов....	39

2.9. Методика определения бактерицидных свойств сорбентов, полученных каталитическим пиролизом отходов .....	40
2.10. Статическая обработка результатов исследования.....	40
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ УТИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ, С ПОЛУЧЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ.....	42
3.1. Термическая деструкция и пиролиз отходов текстолита и древесностружечных плит .....	42
3.2. Получение углеродных сорбентов парогазовой активацией пиролизированных отходов текстолита.....	46
3.2.1. Теоретический анализ процессов активации пиролизатов паром .....	46
3.2.2. Исследование процесса активации паром пиролизированных отходов текстолита .....	47
3.3. Получение углеродных сорбентов активацией пиролизированных отходов текстолита гидроксидом калия .....	53
3.3.1. Теоретический анализ процесса активации карбонизатов гидроксидом калия.....	53
3.3.2. Исследование процесса активации пиролизированных отходов гидроксидом калия.....	55
3.4. Термохимический пиролиз отходов текстолита и древесностружечных плит с получением углеродных сорбентов.....	58
3.5. Термокаталитический пиролиз отходов текстолита и ДСтП с получением углеродных сорбентов .....	64
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3 .....	73
ГЛАВА 4. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ .....	75
4.1. Очистка сточных вод от растворенных нефтепродуктов и фенола .....	75

4.2. Исследование бактерицидных свойств углеродных сорбентов, полученных термokatалитическим пиролизом отходов, содержащих фенолформальдегидные смолы .....	79
ГЛАВА 5. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ УТИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛЫ. ТЕХНИКО-ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ.....	82
5.1. Технические решения по термохимической утилизации отходов текстолита и древесностружечных плит с получением углеродных сорбентов	82
5.2. Технические решения по утилизации отходов, термokatалитическим пиролизом .....	85
5.3. Технико-экономическая и экологическая оценка технических решений по утилизации отходов, содержащих фенолформальдегидные смолы, с получением углеродных сорбентов получения углеродных сорбентов.....	87
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5 .....	91
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	93
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	95
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	96
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	111
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	113
ПРИЛОЖЕНИЕ В .....	114
ПРИЛОЖЕНИЕ Г .....	116

## ВВЕДЕНИЕ

### 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 углеводов. 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 термокatalитической 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.

# ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ

## 1.1. Характеристика композиционных полимеров, содержащих фенолформальдегидные смолы, и образующихся отходов

В промышленной практике и хозяйственно-бытовой деятельности человека широко используются полимерные слоистые пластики, содержащие в составе композита связующие компоненты – синтетические смолы. Наиболее распространенными связующими веществами являются карбамидоформальдегидные (КФС), меламиноформальдегидные (ММС) и фенолформальдегидные смолы (ФФС) и пр.

Наиболее широко применяемым связующим является фенолформальдегидная смола, что обусловлено особенностью ее свойств.

Постепенное расширение областей применения и увеличивающийся спрос на изделия, в состав которых входят ФФС, с каждым годом увеличивается [1]. К полимерным композиционным материалам, содержащим ФФС, относятся текстолиты, гетинаксы, древеснослоистые пластики. Доля фенолформальдегидных смол в композициях может составлять 10-40 %.

**Текстолит** получают пропиткой хлопковой или синтетической ткани фенолформальдегидной смолой под давлением  $1100 \text{ кг/см}^2$  и температуре  $150^\circ\text{C}$ . Он представляет собой слоистый листовый материал. Области применения полимера представлены в табл. 1.1 [2,3]. Выпускаются текстолиты следующих видов: ПТ, ПТК, марки А и Б (рис.1.1).

Основные технические характеристики полимерных композиционных материалов, содержащих фенолформальдегидные смолы, представлены в табл. 1.1.

В стеклотекстолитах наполнителем является стеклоткань. Стеклотекстолит изготавливают плиточный или листовый при содержании связующего в количестве не более 40 % и используют в электротехнике и в качестве конструкционного материала.



Рисунок 1.1 – Текстолиит марки Б и древесностружечные плиты

**Гетинаксы** – слоистые пластмассы, содержащие ФФС и бумагу различного качества. По физико-химическим характеристикам обладают аналогичными свойствами, как и текстолиит, однако обладают лучшими диэлектрическими свойствам, но меньшей прочностью и ударной вязкостью. Листы из гетинакса нашли широкое применение в электротехнической отрасли. Технические характеристики пластиков представлены в табл. 1.1.

**Древеснослоистые пластики.**

К древеснослоистым пластикам относятся древесностружечные (ДСтП) и древесноволокнистые плиты (ДВП) (рис.1.1). При изготовлении ДСтП основным видом связующего являются фенолформальдегидные смолы.

Согласно статистике, только за период 2019–2020 гг. произведено более 10 млн. м<sup>3</sup> плит из древесины, опилок и прочего древесного сырья. Объемы производства древесностружечных плит в России за период 2011–2020 гг. представлены на рис. 1.2 [4].

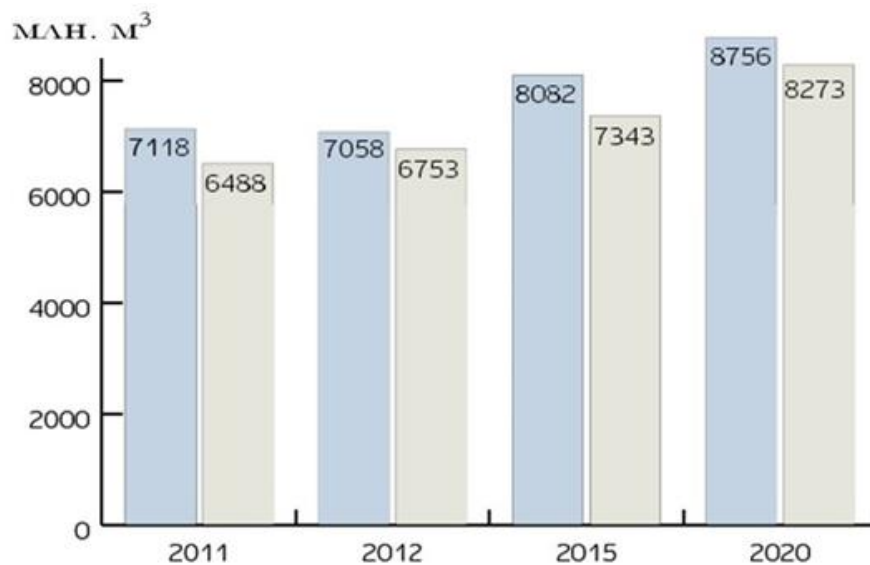


Рисунок 1.2 – Объемы производства древесностружечных плит в России за период 2011–2020 гг.

Высокий спрос применения ФФС в качестве связующих компонентов объясняется сравнительно низкой стоимостью сырья при изготовлении, а также формированием комплекса уникальных физико-химических свойств [5,6].

Основные технические характеристики ДСтП и области их применения представлены в табл. 1.1 [7,8].

Возрастающие темпы производства композиционных полимерных материалов, содержащих ФФС, приводит и к росту образования отходов.

Анализ видового состава образующихся отходов на основе ФФС показал, что основными секторами их формирования являются деревообрабатывающая промышленность, их доля составляет до ~ 35 %. Широкое применение ФФС находят в авиационной промышленности, их вклад в формирование отходов оценивается ~ 20 %. Доли композиционных слоистых пластиков составляют 11, 14 и 10 % соответственно [9,10]. Структура формирования различных видов отходов, содержащих ФФС, представлена на рисунке 1.3.

Таблица 1.1 – Технические характеристики и области применения полимерных материалов, содержащих фенолформальдегидные смолы

Вид отхода	Марка	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Ударная вязкость по Шарги, кДж/м <sup>2</sup>	Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом*см	Водопоглощение, %	Области применения
Текстолит	ПТК	1,3-1,4	34-36	$1 \cdot 10^{10}$ - $1 \cdot 10^{12}$	0,7-0,9	Шестеренки, высокоскоростные подшипники, детали; ролики, щиты, изолирующие панели, высокопрочные колодки, зажимы и др. изделия, используется как высокопрочный конструкционный материал в авио-, в приборостроении, строительстве.
	ПТ		24-36		0,7-1,0	
	ПТМ-1		-	-	1,0	
	ПТМ-2		29	-	1,0	
	ПТК-С		36	$1 \cdot 10^{10}$ - $1 \cdot 10^{12}$	0,75	
	А	1,3-1,45	7,8	$1 \cdot 10^6$	2,0-9,0	
	Б		7,8			
ВЧ	7,8		$1 \cdot 10^6$ - $1 \cdot 10^7$	3,0-3,75		
Гетинакс	ЛГ	1,25-1,35	6-6,5	$5 \cdot 10^8$	25-50	Электроизоляторы, пластичные и трубчатые панели, изолирующие шайбы
	ГН	1,25-1,4		$5 \cdot 10^8$	21/500	
	І	1,3-1,45		$1 \cdot 10^6$	-	
	ІІ					
	ІІІ					
Стекло-текстолит	СТЭБ	1,8-2,0	50	$5 \cdot 10^{10}$	6,0-19	Электроизолирующие прокладки, детали особого назначения повышенной износостойкости используется при отделочных работах, строительстве в качестве конструкционных узлов.
	СТЭФ	1,6-1,9	30-50	$1 \cdot 10^{10}$		
	СТЭФ-1					
	СТ-ЭТФ	1,7-1,9	50		7,0-19,0	
	СТЭФ-У		30-50			
	КАСТ-В	1,9	64-113	$3 \cdot 10^{12}$	0,6-2,1	
	ВФТ-С	1,85	64-123	$1 \cdot 10^{12}$ - $1 \cdot 10^{13}$	0,8-2,1	
ДСтП	ДСтП-А	1,2-1,3	35-44	$1 \cdot 10^8$	8-12	конструкционный и отделочно-конструкционный материал используется в строительстве и мебельной промышленности
	ДСтП-Б					
	ДСтП-В					

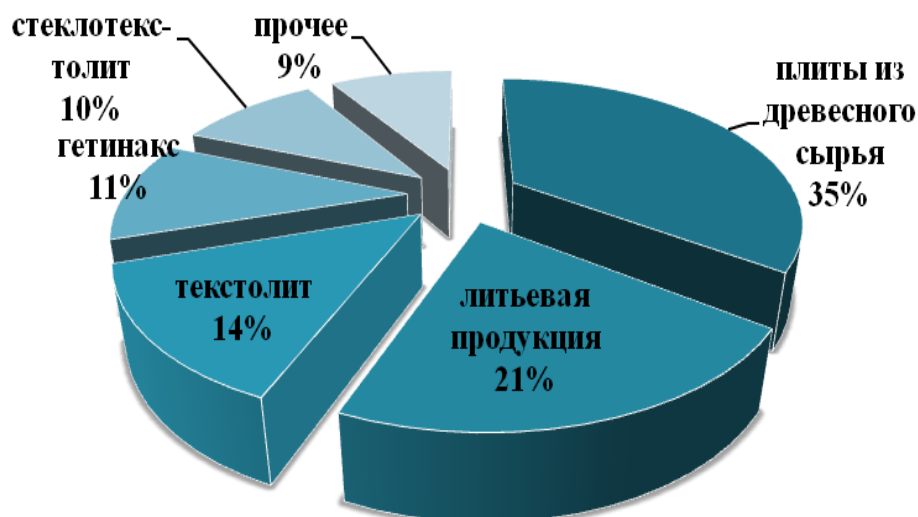


Рисунок 1.3 – Структура формирования отходов слоистых полимерных материалов, содержащих фенолформальдегидные смолы

На сегодняшний день основным методом утилизации крупногабаритных отходов, содержащих ФФС, является захоронение их на полигонах твердых коммунальных отходов (ТКО). Для размещения отработанных композиционных полимерных отходов на основе ФФС на полигонах необходимы значительные земельные ресурсы, кроме того, они являются длительным источником загрязнения в атмосферный воздух, почвы и грунтовые воды.

### **1.2. Анализ воздействия отходов, содержащих фенолформальдегидные смолы, на объекты окружающей среды**

ФФС и изделия на их основе остаются одними из самых широко применяемых как в бытовой сфере, так и в промышленности, что объясняется особенностью свойств связующего.

Фенолформальдегидные смолы получают реакцией поликонденсации фенола и формальдегида. В зависимости от соотношения исходных компонентов фенола и формальдегида и используемых катализаторов (кислого или щелочного типов) получают наволочные и резольные смолы.

Смола наволочного типа представляет собой линейный полимер и образуется при избытке фенола и использовании катализатора кислого типа.

В качестве связующего в текстолитах и ДСтП используют фенолформальдегидные смолы резольного типа. Резолы – линейные полимеры – получают в щелочной среде и избытка формальдегида.

Структурное звено фенолформальдегидной смолы при соотношении фенола к формальдегиду – 1 : 1,1, представлено на рисунке 1.4.

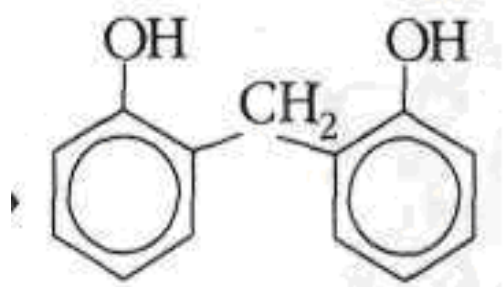


Рисунок.1.4 – Структурное звено фенолформальдегидной смолы

При нагревании резола образуется трехмерный полимер – **резит**, (рисунок 1.5)

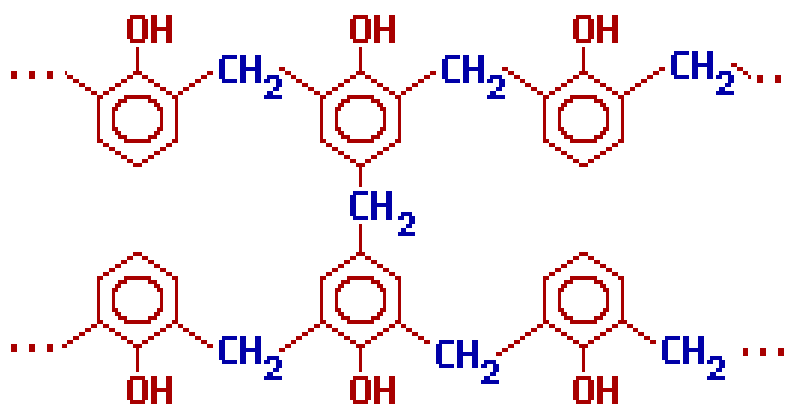


Рисунок 1.5 – Резит

Изделия на основе ФФС характеризуются сравнительно высокой токсичностью, которая обуславливается наличием в продуктах синтеза непрореагировавшего исходного сырья, в частности, фенола и формальдегида в свободном мономерном состоянии, которые выделяются как в процессе эксплуатации, так и при размещении на полигонах ТКО в объекты окружающей



среды. Отходы, содержащие ФФС, относятся к 4 классу опасности, доля фенолформальдегидных смол в плитах составляет около 8-12 %, период самовосстановления экосистемы не менее 3 лет.

Воздействие отходов на объекты окружающей среды (ОС) зависят от их качественного и количественного состава. Отходы, содержащие ФФС, имеют разный химический состав, многокомпонентны, характеризуются различными физико-химическими свойствами. Продукты деструкции отходов способны мигрировать в экосистемы [11]. Так, фенол, попадая в сточные воды, поглощается растениями и переходит в организм животных и человека и аккумулируется в печени, разрушает почечный эпителий, влияет на нервную систему.

На протяжении длительного времени происходит миграция высокотоксичных веществ таких как, фенол, формальдегид, ацетон, аммиак и пр., т.е. отходы, содержащие ФФС, являются длительным источником эмиссий загрязняющих веществ [12].

Согласно биолого-физико-химической классификации Н.В. Лазарева и действующего гигиенического норматива (СанПиН 1.2.3685-21), формальдегид относится к канцерогенным токсичным веществам (II класс опасности). Максимально-разовая и среднесуточная предельно-допустимые концентрации загрязняющих веществ в атмосферном воздухе составляют –  $0,05 \text{ мг/м}^3$  (ПДК<sub>мр</sub>) и  $0,03 \text{ мг/м}^3$  (ПДК<sub>сс</sub>) [13].

Проведены исследования [14], подтверждающие, что при попадании в организм человека, формальдегид оказывает обще токсичное и раздражительное действие на репродуктивные органы, дыхательные пути, глаза, кожный покров, центральную нервную систему.

Авторами Е.М. Разиньковым, В.А. Цендровской, Н.Е. Дышиневичем и др. проведены исследования и рассчитаны концентрации эмиссий формальдегида по камерному методу воздуха с 2009 по 2011 гг., миграция формальдегида зафиксирована на уровне  $0,215 - 0,431 \text{ мг/м}^3$  [15, 16].

В процессе изготовления плит различных марок в качестве связующего используют такие марки жидких фенолформальдегидных смол: СФЖ – 3013, СФЖ – 3014, СФЖ – 3015, СФЖ-3024, СКМ-1 и некоторые другие.

Уровень содержания свободного фенола и формальдегида регламентируются в соответствии с утвержденными нормативными документами [17]. Технические характеристики некоторых марок жидких ФФС представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Характеристика фенолформальдегидных смол, входящих в состав полимерных отходов на древесной основе

Показатель	Марка смолы		
	СФЖ-3014	СФЖ-3024	СКМ-1
Нормативный документ	ГОСТ 20907 – 2016		ТУ 2252-016-75678843-2009
Агрегатное состояние смолы	Однородная вязкая жидкость		Жидкость или суспензия
Цвет смолы	от красновато-коричневого до темно-вишневого		от белого до светло-серого или светло-кремового цвета.
Условная вязкость, с	17-130	20-40	50-130
Массовая доля нелетучих веществ: щелочи, %, не более, % формальдегида, %	46-52	38-42	65
	6,0-7,5	5,5-6,5	7,5
	0,1	0,05	0,1
	0,1	0,05	0,1

На интенсивность выделения эмиссий фенола и формальдегида в объекты окружающей среды из плит ДСтП оказывают влияние ряд факторов. Прежде всего, концентрации эмиссий зависят от мольного соотношения компонентов, чем больше содержание свободного формальдегида в смоле, тем больше его выделяется в ОС, также влияние оказывает интенсивность и время прессования и сушки, полнота и степень отверждения при изготовлении плит [18]. Также значительное влияние на величину миграции свободного формальдегида и фенола оказывают:

- относительная влажность воздуха;
- температура окружающей среды;
- технологические параметры при изготовлении плит.

Поскольку присутствие некоторого избытка свободного формальдегида в смолах обязательно для сохранения склеивающей способности наполнителя, проблема миграции свободного формальдегида в окружающую среду остается нерешенной [19, 20].

Проведенный анализ технической информации показал, что изделия на основе ФФС оказывают длительное токсическое воздействие на экосистемы при захоронении на полигонах ТКО, поэтому, поиск решений проблемы их утилизации остается актуальным направлением.

### **1.3. Способы утилизации и переработки полимерных отходов**

Основные направления переработки и утилизации полимеров [21, 22, 35-38]:

- переработка полимерных отходов механическими методами;
- сжигание;
- производство синтез-газа;
- термическое разложение путем пиролиза;
- получение углеродных сорбционных материалов [35-38].

Выбор способа утилизации зависит от природы и химического состава полимера, а также определяется экономической и технологической реализуемостью метода.

#### ***Переработка полимерных отходов механическими методами***

Под механическим рециклингом понимают процессы дробления и гранулирования отходов, экструзии, прессования. Вторичная переработка включает деполимерацию, гидролиз, химическую модификацию полимеров. Основным способом вторичной переработки термопластов является получение гранулятов, включающее следующие операции: сортировку (по цвету, габаритам, форме и др.), измельчение, мойку, сушку и грануляцию.

Применение методов вторичной переработки полимерных отходов, представляющих обычно смесь полимерных материалов, требует предварительной их сортировки, идентификации по видам полимеров, что может быть достигнуто следующими способами: флотационным, разделением в жидких средах, аэросепарацией, электросепарацией, химическими методами, а также с использованием методов ИК-спектроскопии путем сравнения спектров известных полимеров с утилизируемыми [23].

Известны методы переработки отходов на основе ФФС и технологии получения строительных материалов: древесноугольные брикеты арболитовые панели, опилкобетона, однако, данные виды работ имеют повышенный риск из-за эмиссий, в основном, органических токсичных веществ, например, фенола, формальдегида, выделяемых на протяжении длительного периода времени. Часто ключевым недостатком переработки во вторичные изделия является их неконкурентная себестоимость по сравнению с изделиями, изготовленными из первичного природного сырья. Кроме этого, получаемые изделия должны быть сертифицированы и экологически безопасны в процессе эксплуатации для здоровья человека [24].

### *Сжигание*

Полимерные отходы, содержащие ФФС, обладают высоким энергетическим потенциалом, что делает возможным применения методов различных способов сжигания и для их быстрой и многоцелевой утилизации [25].

Сжигание полимеров осуществляют в печах различной конструкции, как в стационарных печах (подовых, шахтных и др.), так и во вращающихся. Выбор оборудования определяется физико-химическими свойствами отходов, их габаритами и др.

Реализация технологий ограничивается техническими (высокие температуры, приводящие к коррозии печей) проблемами и экологическими рисками (высокое содержание токсичных загрязняющих веществ в дымовых газах). Реакции горения полимеров сопровождаются цепными механизмами.

Таким образом, горение полимерного углеродсодержащего сырья может сопровождаться образованием целого спектра промежуточных соединений. Неполное сгорание органической части материала может создавать высокоопасные промежуточные продукты окисления, такие как диоксины, фенолы, кетоны, хлорорганические и азотсодержащие вещества.

**Низкотемпературный пиролиз** – термическая деструкция отходов в инертной среде, сопровождающаяся процессами карбонизации полимерных материалов. Продуктами пиролиза являются пиролизные газы, жидкая фракция и пиролизат - твердый углеродистый остаток.

Пиролиз проводят в печах различного типа.

Достоинства метода:

- процесс протекает в анаэробных условиях при относительно низких температурах, что исключает образование оксидов азота или серы;
- деструкция отходов сопровождается образованием твердого углеродного остатка – карбонизата, т.е. происходит связывание углерода, т.е. технологию можно отнести к низкоуглеродной, что особенно актуально в настоящее время;
- теплотворную способность образующихся пиролизных газов можно использовать для нагрева печи, сушки исходного сырья и т.п.;
- возможно получение жидкого топлива при охлаждении пиролизных газов;
- снижается экологическая опасность технологии по сравнению с сжиганием.

Поскольку содержание углерода в полимерных отходах выше, процент выхода топливной фракции также выше. Miandadetal. и др. авторами исследовано влияние температуры и времени проведения термохимической обработки на физико-химические свойства и выход жидкой и твердой фракций в процессе пиролиза отходов полиэтилена, полипропилена, полистирола и полиэтилентерефталата [26].

Проведенные исследования процессов пиролиза смеси отходов, состоящих из биомассы, бумаги, текстиля, древесины, синтетических полимеров и других горючих материалов, показали что они являются альтернативным энергетическим ресурсом для реализации стратегии преобразования отходов в энергию [27–30].

В статье [28] рассматривается термическая и каталитическая деструкция пластиков в процессе пиролиза и ключевые факторы, которые оказывают влияние на конечные продукты: жидкое топливо, газ и уголь.

Существует несколько параметров, влияющих на производство жидкого топлива при пиролизе, таких как температура, тип реакторов, давление, время пребывания. Основным фактором, влияющим на деструкцию пластмасс, является температура, т.к. она определяет степень их разложения. Различные виды пластмасс имеют различную температуру разложения, что зависит от их химического состава. Для обычных пластмасс, таких как ПЭТФ, ПЭНД, ПЭВД, ПВХ, ПП и ПС, температура термической деструкции начиналась при 350 °С, за исключением ПВХ, деградация которого начиналась при более низкой температуре 220 °С.

Выбор температуры определяет выход целевого продукта – карбонизат, жидкое топливо, газ.

Если необходимо получить максимальный выход жидкой фракции, то наиболее предпочтительно использовать температуры в диапазоне 300–500 °С, и это условие применимо для полимерного сырья любого типа.

Кроме определения оптимальных параметров процесса пиролиза: температуры и давления, времени выдержки пиролизуемого сырья, немаловажное значение имеет правильный выбор оборудования

Исследованию процессов термодеструкции фенолформальдегидных смол посвящен целый ряд работ [31, 32]. В работе С. Мадорского [31] представлены результаты исследования процесса термической деструкции фенолформальдегидной смолы, полученной при соотношении фенола к формальдегиду - 1:1 и отвержденной при температуре 120 °С. Установлено, что

процесс деструкции сопровождается процессом карбонизации – образованием углеродистого остатка. При невысоких температурах до 360 °С основными летучими продуктами (с температурой кипения до 120 °С) являются ацетон, пропилен, пропанол и бутанол;  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$  в продуктах деструкции отсутствуют, а  $\text{CO}_2$  имеется в очень небольших количествах. При повышении температуры протекает деструкция летучих соединений.

Одним из современных направлений утилизации углеводородных жидких и твердых отходов является каталитический пиролиз, что позволяет управлять процессом [33]. Присутствие катализатора позволяет снизить температуру процесса, изменить механизм термохимической деструкции материалов и, соответственно, выход пиролизных газов и карбонизата [34–36].

В качестве катализаторов пиролиза углеводородного сырья используют [37, 50,51], d-металлы подгруппы железа, медь, их оксиды и соли, а также оксиды щелочных металлов, природные и синтетические алюмосиликаты [37–40].

Газообразные и жидкие продукты термохимического разложения потенциально могут быть использованы как энергоносители для получения тепловой энергии, карбонизат – в качестве сорбентов и компонентов смазок, пропиток, защитных составов [41-43].

Авторами Miskolczi, A. Angyal, L. в работе [44] было установлено, что использование цеолитного катализатора при пиролизе полимерных отходов способствует уменьшению побочных примесей в получаемом масле и может улучшить конверсию пластика при термодеструкции. Авторами установлено, что применение катализатора позволяет снизить температуру до 450 °С.

Авторами S.P., Bhagat, Poanam Gera и др. зарубежными учеными проведены исследования по утилизации смеси пластиковых отходов с использованием в качестве катализатора красного шлама. Показано что в процессе каталитического пиролиза снижается энергия активации жидкой фракции и увеличивается выход твердого пиролизного остатка [45].

Методом термогравиметрического анализа проведены исследования пиролиза биомассы и отработанной пластической смеси с активированным красно-буровым катализатором.

Установлено, что жидкая фракция, полученная в результате каталитического пиролиза различных видов пластмассового сырья, содержит большое количество ароматических, олефиновых и нафталиновых соединений, которые содержатся в нефтепродуктах. Кроме того, энергетическая ценность полученного жидкого масла находится в диапазоне 41,7 – 44,2 МДж/кг, значения которых близки к энергетической ценности обычного дизельного топлива. Самый низкий уровень теплотворной способности был обнаружен в жидком масле, полученном из карбонизованных отходов полистирола и составил – 41,7 МДж/кг., тогда как самой высокой теплотворной способностью оказалось сконденсированное топливо, полученное из смеси полимерных отходов: полистирол-полипропилен-полиэтилен и энергетическая ценность сырья составила 44,2 МДж/кг [46].

Известно, что карбонизация сырья является одной из основных операций при изготовлении активных углей – АУ. При пиролизе образуется карбонизат, из которого при дальнейшей переработке может быть получен активный уголь.

Возможность изготовления углеродных сорбентов из полимерных отходов определяется химическим строением и физико-химическими свойствами полимеров, а именно, закономерностями процессов их термической деструкции.

Для обоснования выбора технологических параметров получения углеродных сорбентов из текстолита и ДСтП проведен анализ технологий получения активных углей из различного углеводородсодержащего сырья.

## **1.4. Получение углеродных сорбентов из полимеров**

### ***1.4.1. Получение и свойства углеродных сорбентов – активных углей***

Известно, что АУ содержат кристаллиты графита и аморфный углерод, а также гетероатомы, в частности, кислород. Кристаллиты имеют структуру



графита, но ориентация отдельных плоскостей сдвинута. Кристаллиты в АУ содержат 3–4 параллельных углеродных графитовых слоя [47, 48].

Строение АУ определяет его пористую структуру и сорбционные свойства. АУ содержат следующие виды пор: собственно микропоры (0,6-0,7 нм), супермикропоры (0,8-1,6 нм), мезопоры (1,6-50 нм), и макропоры, удельная поверхность адсорбентов составляет 800-1000 м<sup>2</sup>/г и более.

Активные угли выпускаются в виде цилиндрических и сферических гранул (гранулированные АУ – ГАУ), зерен неправильной формы (дробленые угли – ДАУ) и мелкодисперсного порошка (ПАУ).

Эффективность сорбента при использовании его для извлечения примесей определяется пористой структурой АУ.

Определяющая роль в процессах адсорбции органических примесей на АУ принадлежит микропорам. Их размер эквивалентен большинству ароматических соединений.

Процессы адсорбции газообразных и растворенных веществ в микропорах АУ описываются теорией объемного заполнения микропор (ТОЗМ), разработанной российскими учеными под руководством М.М. Дубинина. [48].

Основное уравнение ТОЗМ – уравнение Дубинина-Радушкевича:

$$A = \frac{W_o}{v_m} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{RT}{E_o \cdot \beta} \right)^2 \cdot \left( \ln \frac{P_S}{P} \right)^2 \right] \quad (1.1)$$

Для определения констант в уравнении (1.3) его представляют в виде:

$$\lg A = \lg \frac{W_o}{v_m} - 2,3 \left( \frac{RT}{E_o \beta} \right)^2 \cdot \left( \lg \frac{P_S}{P} \right)^2 \quad (1.2)$$

На основании этого уравнения рассчитывают характеристики пористой структуры сорбентов.

АУ находят широкое применение в различных отраслях промышленности в качестве сорбентов и носителей катализатора, а также в водоподготовке и при проведении природоохранных мероприятий.

### 1.4.2. Основы производства активных углей

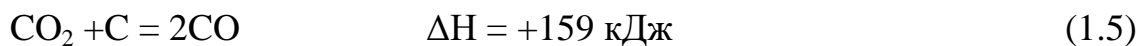
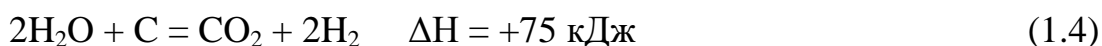
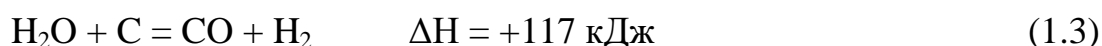
Активные угли обычно получают карбонизацией или пиролизом природного или синтетического сырья (каменных и бурых углей [49], древесины, лигнина, отходов сельскохозяйственного производства [49-51], полимеров и др. сырья) с последующей активацией различными окислителями.

На стадии карбонизации формируется скелет сорбента и первичная пористая структура. Условиями активации карбонизата создают уникальную пористую структуру сорбента.

При изготовлении АУ используются химические и физические методы активации (паром или диоксидом углерода).

#### *Физические способы активирования*

Активация карбонизатов водяным паром сопровождается протеканием следующих эндотермических окислительно-восстановительных реакций [52]:



Потерю массы при активации называют обгаром [53]. Обычно степень обгара составляет 50–60 %.

Развитие пористой структуры зерен угля зависит от температуры, доли водяного пара и свойств прекурсора.

При получении гранулированных АУ (ГАУ) карбонизацию осуществляют в присутствии связующих – каменноугольной смолы, лесохимической смолы и др. Основные операции при получении ГАУ: смешение карбонизованного сырья со связующим, гранулирование, карбонизация гранул, активация и рассев.

При получении дробленого АУ, например, из древесного сырья (марка АУ - БАУ – березовый активный уголь), основными стадиями являются: дробление древесины (фракция 12-25 мм для БАУ), пиролиз древесины, сортировка угля-сырца, активация паром при  $t = 850 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$ , размол

(выделение основной фракции), упаковка. Фракция 25–100 мкм используется для приготовления порошкообразного активного угля ОУ (осветляющий уголь).

При получении дробленых углей из каменного угля или антрацита в зависимости от состава сырья могут подвергаться перед карбонизацией предварительному термоокислению, при получении ДАУ из антрацита процесс получения АУ исключает стадию карбонизации.

В качестве активирующего агента можно использовать диоксид углерода, который при температуре 800-900 °С обладает окислительной способностью:



#### *Химическая активация*

Для получения АУ используется также метод химической активации с использованием фосфорной кислоты, гидроксида калия или натрия, карбонатов магния или калия.

Использование метода позволяет снизить температуру процесса, длительность активации и получить сорбенты с более развитой пористой структурой.

Рассмотрим применение следующих реагентов – гидроксид калия (КОН), карбонат калия ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), фосфорная кислота ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) для получения активных углей.

Гидроксид калия наиболее часто используется при получении активных углей (АУ) [54–56]. Предпочтительным прекурсором для получения АУ путем активации КОН являются карбонизованные материалы. Активация проводится при температурах 700-900°С. Высокая эффективность активации угля гидроксидом калия объясняется механизмом действия данного реагента.

КОН реагирует с аморфным углеродом при высокой температуре с образованием  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , продукта разложения гидроксида калия –  $\text{K}_2\text{O}$  и выделением в процессе активации водорода, а также проявляет интеркалирующие свойства [57].

В работе [57] предложены механизмы взаимодействия бурого угля с гидроксидом калия. Установлено, что реакции, протекающие между ними,

могут привести к образованию кислородсодержащих функциональных групп, таких как –ОК, что приводит как к улучшению пористой структуры угля, так и повышаются ионообменные свойства сорбента [59].

Авторами работы [60] изучен процесс активации графитовых нановолокон гидроксидом калия, Белецкой М.Г. и Богданович Н.И. и др. в работе [61] подробно исследованы способы получения АУ из гидролизного лигнина в присутствии гидроксида натрия и калия, установлены оптимальные технологические параметры процесса, влияние условий обработки углеродсодержащего сырья на выход и сорбционные свойства [62, 63].

Механизм действия карбоната калия как активирующего агента основан на разложении карбоната калия с образованием  $K_2O$  и  $CO_2$ , который выступает в качестве газа-активатора:



Образующийся металлический калий будет внедряться между соседними углеродными слоями графитовых кристаллитов, увеличивая расстояние между ними. Даже после удаления калия путем промывки водой или кислотой, слои графитовых кристаллитов не возвращаются в исходное положение, сохраняя таким образом поры. Внедренный в структуру калий увеличивает расстояние между плоскостями графитовых кристаллитов. Это приводит к получению АУ с высокой пористостью.

Механизм действия фосфорной кислоты при химическом активировании основан на ее способности выступать в качестве дегидратирующего агента при высокотемпературной обработке некарбонизованного углеродсодержащего сырья [64].

### 1.5. Способы получения активных углей из полимеров

Использование полимеров для получения АУ обусловлено возможностью получения сорбентов с заданными свойствами.

В зависимости от выбора прекурсора и условий термической обработки и активации возможно получение спектра сорбентов с различными параметрами пористой структуры.

Классическая схема синтеза АУ из полимерных отходов заключается в термической обработке отхода [65] – карбонизации (пиролиза) и активации [66].

Процессы пиролиза, проводят в диапазоне температур 500-800 °С в инертной среде, например азота, аргона, диоксида углерода или в формирующихся газах пиролиза, при этом протекает деструкция полимера и формируется скелет будущего сорбента [67, 68].

В зависимости от состава полимерных отходов выход карбонизованного остатка может составлять от 15 до 65 %.

Авторами патента РФ № 2396208 представлен способ получения сорбентов при пиролизе резиносодержащих отходов. Способ предусматривает активацию образованного карбонизата водяным паром в течение не менее 10 мин, охлаждение углеродного остатка от температуры 450-500 °С до температуры 150–200 °С и активацией в результате периодической подачи в пиролизную печь воды в количестве не менее 0,12 л на 1,0 кг [69].

Известны исследования по переработке отходов фенолформальдегидных смол и текстолита с получением АУ [70–72].

Нистратовым А.В., Мухиным В.М., Зубовым И. Д., Курилкиным А.А., Ву Ким Лонг и др. авторами проведены комплексные исследования и разработаны способы термохимической утилизации полимерных композиционных материалов, содержащих в качестве связующего компонента терморезистивные ФФС.

Например, в патенте [70] представлен способ получения дробленого высокопрочного, низкочольного АУ из листов промышленного текстолита путем карбонизации сырья в интервале температур 150-600 °С, и парогазовой активации охлажденного и измельченного карбонизата при температуре

850-900°C. В результате формируется дробленый АУ, суммарный объем пор, которого составляет не менее 0,60–1,20 см<sup>3</sup>/г.

Разработан способ получения АУ из текстолита [71] с проведением двухстадийной карбонизации в среде углекислого газа. На первой стадии авторами предлагается термообработка текстолита при 450-500 °С и темпе нагрева печи 5–10 °С/мин, затем увеличивать нагрев до 700-800 °С с продолжительностью не более 1 ч. Активацию паром предлагается проводить при массовом соотношении карбонизат : водяной пар, равном 1: (7-10). Результатом термохимической обработки текстолита является продукт – дробленый активированный уголь, суммарный объем пор достигает 1,3-2,0 см<sup>3</sup>/г.

В работе [72] предложен способ получения порошкового АУ методом химической активации, для этого предварительно измельченные отходы ткани из органопластика, содержащие термореактивные ФФС, пропитывают 40 %-ным раствором КОН на протяжении 3 ч, затем проводят сушку сырья и пиролиз в реторте электропечи при температуре 700 °С, длительность пиролиза – 45 мин.

Исследования, представленные в работах [73-78], посвящены определению возможности переработки полимерных отходов ПВХ, ПЭТФ и шинной резины (ШР) с получением АУ с использованием в качестве активатора КОН. Авторы проанализировали и доказали влияние структуры полимера, строение звена на формирование пористой структуры АУ.

В настоящее время исследуется возможность управления пористой структурой сорбентов при получении их в присутствии катализаторов. В качестве катализаторов процесса пиролиза углеводородного сырья используются d- элементы платиновой группы и подгруппы железа – железо, никель, кобальт, импрегнированные в матрицу носителя [79-82].

Например, авторами [80] исследовано влияние соединений переходных металлов на процесс пиролиза длиннопламенных каменных углей. Катализирующими добавками являлись оксид железа, соли железа и кобальта.

Сырье с катализаторами перемешивали (5 % масс.) и обрабатывали спиртовыми растворами солей, сушили при температуре 105 °С и карбонизировали при температуре 600 °С. Проведенные исследования показали, что образцы карбонизатов обладают микропористой структурой.

На основании анализа научно-технической и патентной информации [32, 84-85] определены критерии выбора полимеров для получения АУ. Результаты исследований и проведенного анализа подробно изложены в статье соискателя с соавторами [86].

Показано, что основными условиями возможности использования полимера в качестве сырья для получения УС являются:

- наличие ароматической структуры;
- содержание в структурном звене атомов кислорода,
- высокая степень ароматичности.

Регулирование пористой структуры и увеличение выхода АУ возможно при химической активации карбонизатов гидроксидом калия.

Рассчитанная степень ароматичности и содержание кислорода для некоторых многотоннажных отходов синтетических полимеров (доля  $C_6H_5$ - и O в структурном звене полимера) представлена в табл. 1.3.

Анализ представленных данных показывает, что полимерные материалы на основе ФФС обладают высокой степенью ароматичности и содержанием кислорода, что позволяет рассматривать отход как перспективное сырье для получения АУ.

Таблица 1.3 – Степень ароматичности и содержание кислорода в синтетических полимерах – источников сырья для получения АУ

Полимер	Степень ароматичности, %	Содержание O, %
ПС полистирол	74	-
ПЭТ	39,6	33,3
<b>ФФС (<math>CH_2O/C_6H_6OH=1,0</math>)</b>	<b>80,0</b>	<b>16,9</b>
Эпоксидная смола	63,8	13,4

Проведенный анализ показал, что практически отсутствуют исследования, посвященные процессам переработки крупногабаритных отходов ДСтП с получением сорбентов.

Для разработки технических решений по утилизации отходов с получением углеродных сорбентов необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Оценить воздействие отходов, содержащих фенолформальдегидные смолы (ФФС), и способов их утилизации на природные экосистемы
2. Исследовать процессы термохимической деструкции отходов текстолита и ДСтП с получением углеродных сорбентов. Определить основные факторы, влияющие на свойства получаемых сорбентов, и установить параметры процесса переработки.
3. Исследовать процессы каталитического пиролиза отходов ДСтП с получением углеродных сорбентов.
4. Исследовать процессы извлечения бензола, толуола и фенола на полученных образцах сорбентов.
5. Разработать технические решения по термохимической утилизации композиционных полимерных отходов, содержащих ФФС, с получением углеродных сорбентов.



## ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Программа проведения исследований

В работе для достижения поставленной цели была разработана программа проведения экспериментальных исследований по утилизации полимерных отходов, содержащих фенолформальдегидные смолы, с получением углеродных сорбентов, которая представлена на рисунке 2.1.

При выполнении работы использовалось современное аналитическое оборудование, процессы деструкции образцов отходов изучались методами термического анализа, пиролиз отходов исследовали на лабораторном термическом модуле. Технические характеристики, параметры пористой структуры и сорбционные свойства полученных углеродных сорбентов определяли по методикам, используемым в технологиях производства активированных углей (АУ).

### 2.2. Методика проведения термического анализа процессов деструкции и пиролиза отходов текстолита и древесностружечных плит

Термический анализ процессов деструкции образцов отходов проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) и сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе NETZSCH «STA 449 C Jupiter». [87]. Исследования проводили в среде аргона при скорости нагрева 10 °С/мин. Метод основан на определении разности температур образца и эталона при их совместном нагревании в заданном интервале температур.

Полученные результаты представляют собой набор кривых: ТГ – кривая изменения массы в процессе проведения анализа, ДСК – кривая изменения теплового потока в процессе проведения анализа. Полученные кривые представляют собой зависимости от температуры и времени.

Исследование процессов пиролиза отходов текстолита и ДСтП проводили на лабораторной установке, представленной на рис. 2.2.

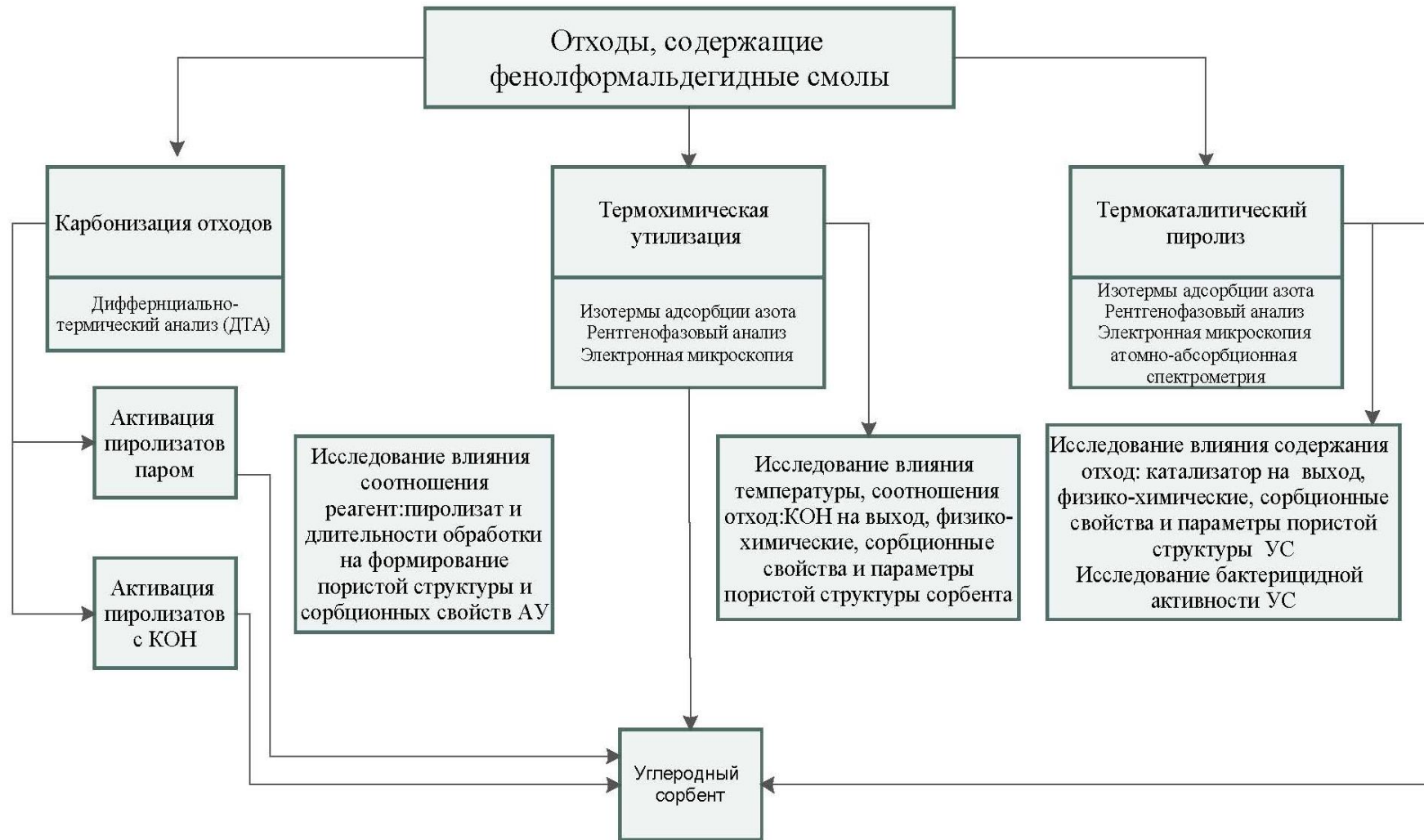


Рисунок 2.1 – Программа проведения исследований

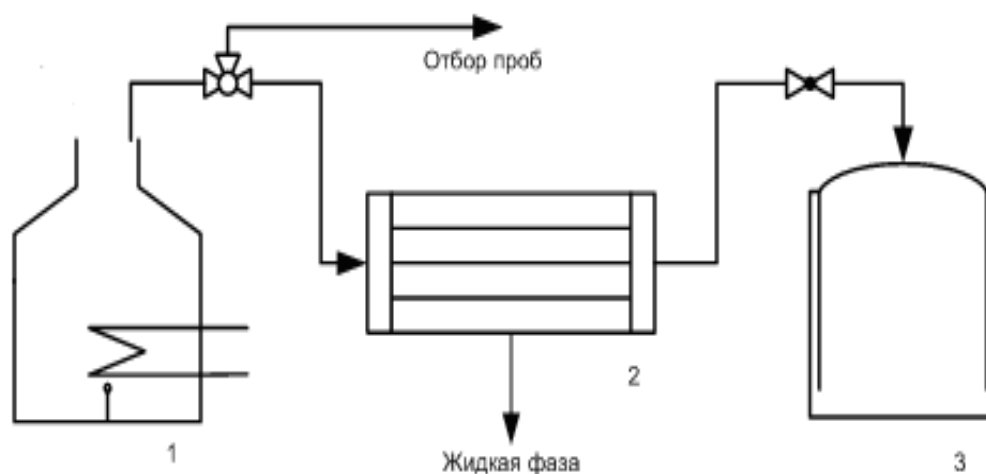


Рисунок 2.2 – Термический модуль

Модуль содержит печь пиролиза и активации с электронагревом (1); трубчатый холодильник (2); сборник газов (3).

Пиролиз диспергированных образцов отходов проводили в термическом модуле в среде пиролизных газов. Образующиеся пиролизные газы охлаждались в холодильнике, в котором отделялась жидкая фракция. Неконденсируемая газообразная фаза поступала в емкость (3).

На установке исследовалось влияние температуры и длительности обработки при конечной температуре на выход твердой фазы – пиролизата и формирование пористой структуры.

### **2.3. Методика проведения исследований активации карбонизованных отходов текстолита и древесностружечных плит водяным паром и гидроксидом калия**

Получение углеродных сорбентов (УС) из карбонизованных полимерных отходов проводили методами физической активации паром и химической активации гидроксидом калия.

Для определения оптимальной температуры активации карбонизованных образцов текстолита исследовалась влияние массового соотношения «карбонизат : КОН», температуры и времени обработки при заданной температуре активации на сорбционную активность полученных образцов УС.

Синтез углеродных сорбентов активацией пиролизированных отходов текстолита гидроксидом калия осуществляли путем смешения охлажденных пиролизатов с КОН с последующей термообработкой. Образцы УС охлаждали и отмывали до нейтральной величины рН среды от вторичных продуктов, образованных при взаимодействии активирующего агента и пиролизированных отходов дистиллированной водой или слабыми растворами кислот. Затем образцы сушили при  $T=105\text{ }^{\circ}\text{C}$  до постоянного веса.

#### **2.4. Методика проведения термokatалитического пиролиза отходов текстолита и древесностружечных плит с получением углеродных сорбентов**

Для определения возможности переработки отходов текстолита и ДСтП методом термokatалитического пиролиза получено несколько партий углеродных сорбентов в различных модификациях в присутствии катализаторов – солей переходных металлов ( $\text{Cu}^{1+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ). В качестве прекурсоров использовали отходы древесностружечных плит средней плотности марки Р2 и отходы текстолита марки Б.

Отходы текстолита и ДСтП измельчали до размера частиц не более 5 см, отбирали навески массой  $100 \pm 1$  г, затем образцы измельченных отходов импрегнировали концентрированными растворами катализаторов и подвергали пиролизу в лабораторной печи с регулируемым уровнем нагрева. Полученные пиролизаты промывали бидистиллированной водой. В ходе выполнения работ исследовалось влияние массового соотношения отход полимера : катализатор, температуры и длительности обработки на характеристики полученных образцов.

## **2.5. Методики определения технических и сорбционных свойств углеродных сорбентов, полученных при термохимической утилизации отходов текстолита и древесностружечных плит**

Технические, физико-химические и сорбционные свойства полученных образцов УС определяли по стандартным методикам, применяемым для оценки свойств промышленных АУ по следующим нормативным документам:

ГОСТ 12596-67 (Определение доли золы);

ГОСТ Р 55958-2014 (Определение летучих);

ГОСТ 16190-70 (Определение насыпной плотности);

ГОСТ 16188-70 (Определение механической прочности на истирание);

ГОСТ 17219-71 (Определение суммарной пористости по влагоемкости);

ГОСТ 6217-74 (Определение сорбционной активности АУ по йоду);

ГОСТ 4453-74 (Определение сорбционной активности АУ по метиленовому голубому (МГ)).

Сорбционную активность углеродных сорбентов по бензолу определяли согласно методике, изложенной Ю.Ю. Лурье [88].

Для определения параметров пористой структуры и удельной поверхности УС и поверхности микропор строили изотермы адсорбции азота на автоматическом анализаторе пористой структуры NOVA – 1200e. (рисунок 2.3.).

Объем микропор ( $V_{ми}$ ,  $см^3/г$ ) углеродных сорбентов рассчитывали по уравнению Дубинина-Радушкевича (уравнение ДР см. 1.1, 1.2) при  $P/P_s=0,175$ , объем адсорбционного пространства ( $W_0$ ,  $см^3/г$ ) – при  $P/P_0=0,95$ .



Рисунок 2.3 – Анализатор пористой структуры NOVA – 1200e

Удельную поверхность сорбента ( $S_{БЭТ}$ ,  $м^2/г$ ) определяли по уравнению БЭТ. Удельную поверхность микропор ( $S_{ми}$ ,  $м^2/г$ ) – по уравнению [41, 47]:

$$S_{ми} = (W_0/X_0) \cdot 10^3, \quad (2.1)$$

где  $X_0$  - полуширина щели микропор по ДР ( $нм$ ):

$$X_0 = \frac{K_0}{E_0} \quad (2.2)$$

где  $K$  – постоянная равная  $12 \text{ кДж} \cdot \text{нм/моль}$ ,

$E_0$  – характеристическая энергия адсорбции по ДР ( $\text{кДж/моль}$ )

## 2.6. Методика определения ионов меди (I, II) и никеля (II)

Содержание ионов никеля и меди в фильтратах после промывки углеродных сорбентов и при проведении серии экспериментов по очистке модельных растворов фенола, бензола, этилбензола определяли атомно-абсорбционным методом по методике М-02Вд/2001 на пламенном спектрофотометре КВАНТ-2МТ.

Пробы фильтрата объемом  $50 \text{ мл}$  отбирали в стеклянные стаканы, добавляли по  $3 \text{ мл}$  концентрированной азотной кислоты квалификации о.с.ч., выпаривали до половины первоначального объема, охлаждали пробы до

комнатной температуры, после переносили в мерные колбы. Концентрации ионов никеля и меди определяли по построенной градуировочной зависимости.

### 2.7. Определение ионообменной емкости сорбентов

Известно, что благодаря наличию на поверхности углеродных сорбентов поверхностных функциональных групп (карбоксильные, фенольные группы, гидроксид-ионы), они могут обладать катионнообменной и анионообменной активностью.

Катионообменную емкость образцов углеродных сорбентов определяли обработкой высушенной до постоянной массы навески образца ( $m$ ) УС  $100 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ М}$  раствора гидроксида натрия в течение 24 часов с последующим определением концентрации гидроксида натрия в фильтрате, затем рассчитывали емкость УС (ммоль экв/г) по формуле:

$$E = \frac{(V_1 - V_2) 100}{m} \quad (2.3)$$

где  $V_1$ ,  $V_2$  – объемы  $0,1 \text{ М}$  раствора соляной кислоты, пошедшие на титрование  $10 \text{ см}^3$  исходного раствора и фильтрата;

Определение анионообменной емкости сорбента проводили обработкой сорбента  $0,1 \text{ М}$  раствором соляной кислоты в течение 24 часов с последующим определением остаточной концентрации соляной кислоты в фильтрате и расчетом емкости УС.

### 2.8. Методика определения элементного состава поверхности сорбентов

Рентгеновский микроанализ фрагментов поверхности исследуемых образцов сорбентов проводили на растровом сканирующем электронном микроскопе (Hitachi S-3400N Япония), оснащенный рентгеновским энерго-дисперсионным спектрометром (рисунок 2.4).

Из каждой партии УС выбирали не менее 8 частиц, на которых исследовали 4–6 участков в различных точках и увеличении. Методом рентгеновского микроанализа определяли атомное (%) и весовое (%)

содержание элементов, в том числе определяли наличие каталитических добавок в структуре сорбентов после отмывки.



Рисунок 2.4. – Сканирующий электронный микроскоп (Hitachi S-3400N Япония)

## **2.9. Методика определения бактерицидных свойств сорбентов, полученных каталитическим пиролизом отходов**

Для оценки бактерицидной активности сорбентов, полученных методом каталитического пиролиза, проведены экспериментальные исследования по сорбционной доочистке биологически очищенной сточной воды.

После очистки биологически активной воды образцы углеродных сорбентов высушивали до воздушно-сухого состояния, затем проводили микроскопические исследования поверхности сорбентов после очистки воды на стереомикроскопе «Olympus SZX 10» при увеличениях в 10 и 100 раз.

## **2.10. Статическая обработка результатов исследования**

Статистическая обработка полученных экспериментальных исследований проводилась с использованием специальных программных продуктов Statistica и Excel 2013 [90].



При обработке данных рассчитывали среднее арифметическое значение и среднеквадратичное отклонение. Стандартную ошибку рассчитывали по уравнению (2.4):

$$SE_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}}, \quad (2.4)$$

$SE_{\bar{x}}$  – стандартное отклонение выборочного средней величины

$n$  – объем произведенной выборки

После произведенных вычислений определяли коэффициент корреляции -  $r$  по формуле 2.5:

$$r = \frac{\sum(X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum(X_i - \bar{X})^2 \sum(Y_i - \bar{Y})^2}}, \quad (2.5)$$

$\bar{X}, \bar{Y}$  – средние значения пробы

### ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ УТИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ, С ПОЛУЧЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

#### 3.1. Термическая деструкция и пиролиз отходов текстолита и древесно-стружечных плит

Исследованию процесса деструкции фенолформальдегидных смол посвящен целый ряд работ [31, 32], изучен механизм деструкции. Авторами установлено, что в связи с высоким содержанием кислорода в структуре ФФС как в окислительной, так и в инертной атмосфере деструкция протекает по термоокислительному механизму.

Схема термоокислительного разложения ФФС в интервале температур 200–500 °С представлена на рисунке 3.1.

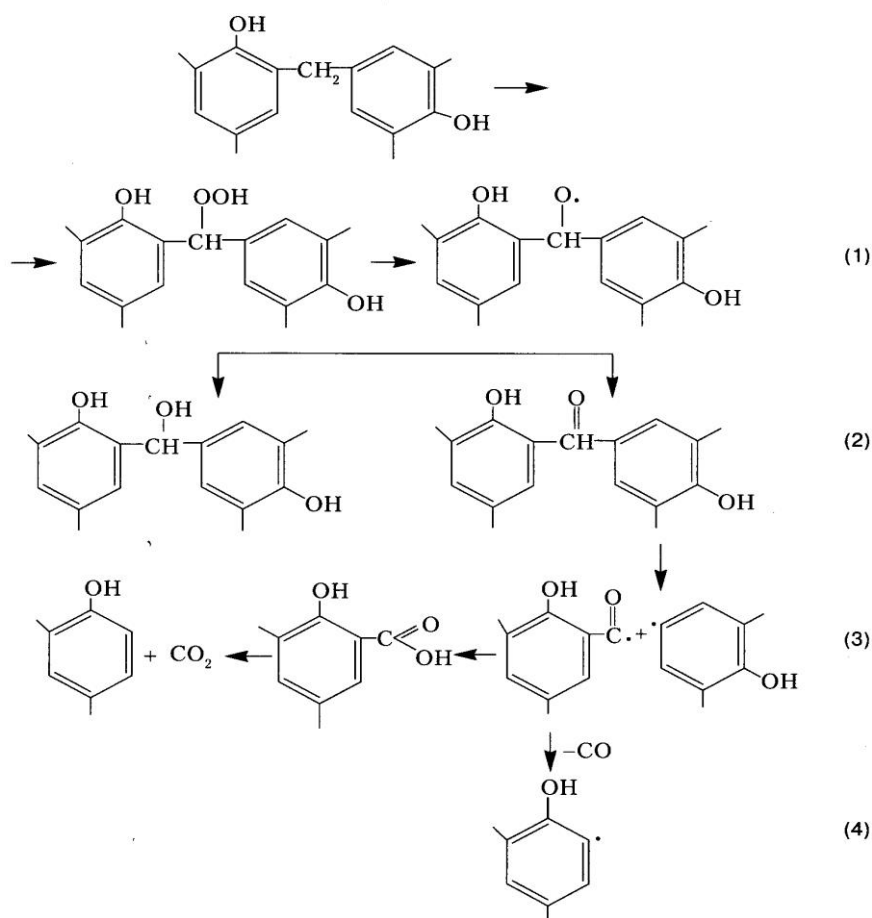


Рисунок 3.1 – Схема термоокислительного разложения ФФС

Первоначально (1) разложение ФФС протекает с образованием пероксидных соединений, которые в дальнейшем разлагаются на дигидроксибензофенол и бензгидрол (2). Процесс декарбоксилирования (3) происходит в интервале температур 280-300 °С, при 500 °С – декарбонилирование ФФС (4).

Формирование ароматических структур начинается при температуре 450 - 500 °С. Схема ароматизации продуктов пиролиза ФФС представлена на рисунке 3.2.

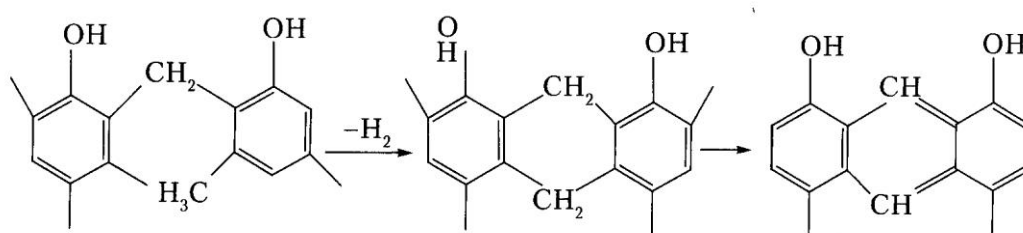


Рисунок 3.2 – Схема ароматизации продуктов пиролиза ФФС

В работе С. Мадорского [27] представлены результаты исследования процесса пиролиза ФФС, полученные при соотношении фенола к формальдегиду – 1:1 и отвержденные при температуре 120 °С и установлен механизм деструкции:

- разрыв цепи полимера по связи фенол – формальдегид с выделением низколетучих соединений – ацетона, пропилена, пропанола и бутанола;
- при температурах 300°С и выше происходит деструкция летучих соединений.
- $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$  могут образоваться в результате полного распада бензольного кольца, происходящего при 800 и 1000 °С.

Для выбора температуры пиролиза композиционных полимерных материалов – текстолита и ДСтП был проведен термический анализ измельченных образцов в среде аргона при темпе нагрева 10 °/мин в интервале температур 25 – 800 °С и установлены основные термоэффекты и убыль массы при их разложении и деструкции.

Кривые ДСК образца ДСтП приведены на рисунке 3.3.

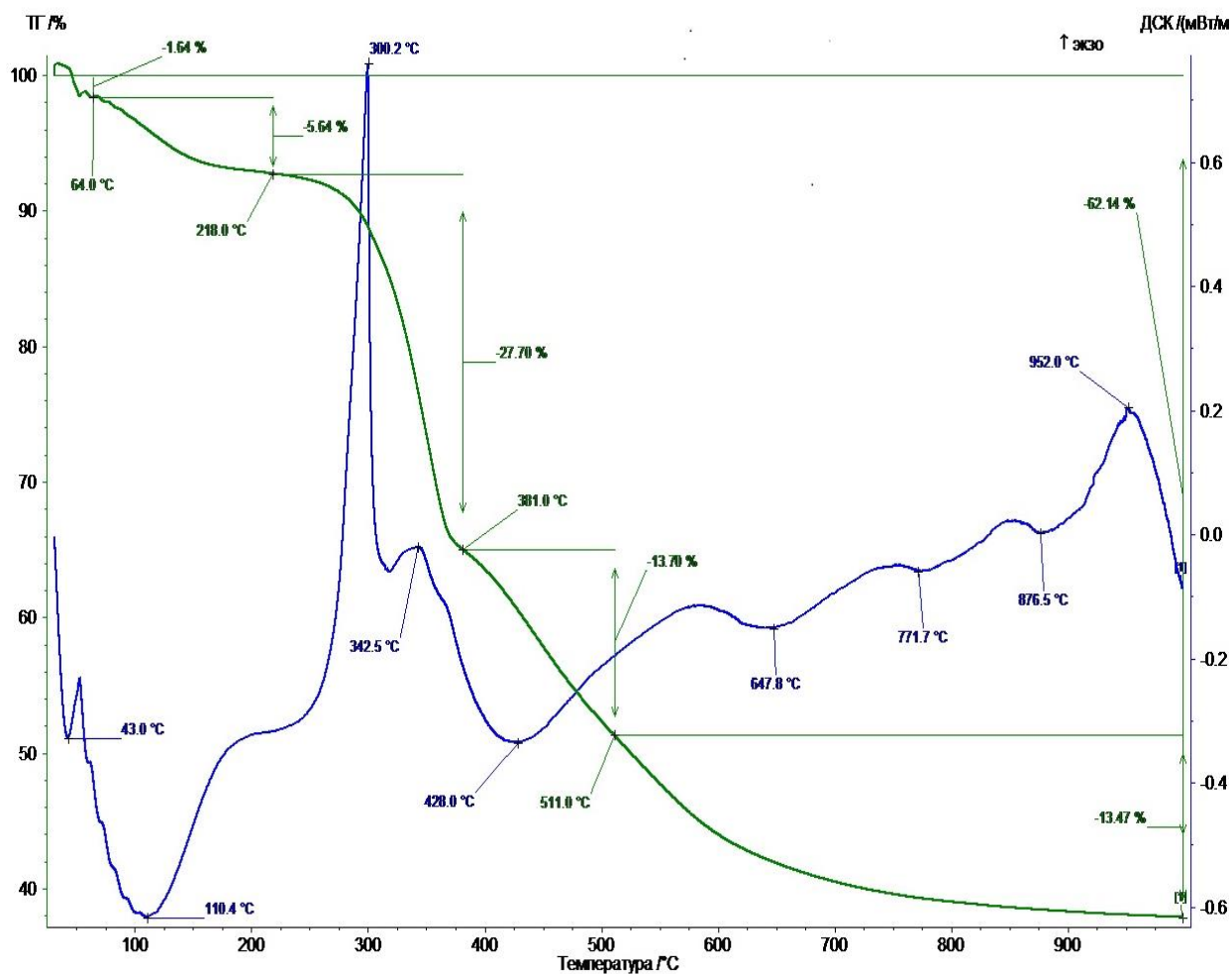


Рисунок 3.3 – Кривые ДСК и ТГ при термической деструкции образца ДСтП

Анализ кривых показал, что процесс деструкции образца сопровождается рядом эндо- и экзо-эффектов.

Первый эндоэффект наблюдается в области температур 80-120 °С с пиком при 110,4 °С, который можно объяснить можно объяснить деструкцией ФФС с образованием легколетучих соединений – ацетона, пропанола, воды и др. В интервале температур 260-305 °С с пиком 300,2 °С наблюдается экзоэффект, что может быть связано как с деструкцией отхода, а также с протеканием химических превращений между летучими соединениями, образующимися при деструкции, происходящими за счет наличия кислорода в составе ДСтП. Потеря массы в этой области температур незначительна (менее 5 %).

В интервале температур 305–500 °С наблюдается два эндоэффекта и протекает основной процесс карбонизации отхода (потеря массы составляет 41,4 %). При температуре 428,0 °С эндопик наиболее интенсивен.

При дальнейшем повышении температуры наблюдается несколько небольших эндопиков, что свидетельствует о дальнейшей пиролитической деструкции отхода. Потеря массы при этом незначительна.

Проведенный анализ показал, что процесс карбонизации ДСтП протекает при температурах 500–600 °С, при этом убыль массы образца составляет 48,68 %.

Пиролиз и карбонизация текстолита достаточно подробно исследована в работах [31, 32]. Карбонизация текстолита также протекает в интервале температур 550–600 °С.

На основании проведенных исследований была выбрана и обоснована температура для проведения пиролиза отходов текстолита и ДСтП в лабораторной печи – 600 °С. 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 экспериментальных исследований представлены таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Влияние длительности пиролиза на технические и структурные характеристики пиролизованных отходов текстолита

Показатель	Ед. изм	Время выдержки, мин			
		15	30	45	60
Карбонизат	%	64	60	57	55
Насыпная плотность	г/см <sup>3</sup>	0,58	0,55	0,52	0,48
Пористость	см <sup>3</sup> /г	0,30	0,33	0,47	0,49
Емкость по С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub>		0,120	0,125	0,157	0,159

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

Оптимальная продолжительность пиролиза составляет 45 минут. При этом достигается выход карбонизата 57%, суммарная пористость – 0,47 см<sup>3</sup>/г. Полученные партии пиролизованных отходов текстолита подвергали активации паром и гидроксидом калия в различных массовых соотношениях активирующих агентов.

### 3.2. Получение углеродных сорбентов парогазовой активацией пиролизованных отходов текстолита

#### 3.2.1. Теоретический анализ процессов активации пиролизатов паром

Для выбора условий и технологических параметров активации карбонизатов паром проведены термодинамические расчеты возможных реакций, протекающих при активации пиролизата паром.

Известно, что водяной пар проявляет окислительные свойства при высоких температурах. Рассчитаны значения  $\Delta G_T^0$  и  $K_p$  при температурах 850 °С (1123 К), 900 °С (1173 К) и 950 °С (1223 К). Результаты расчета представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2. – Термодинамический анализ возможных реакций при парогазовой активации пиролизатов

$\Delta H^0$ кДж/моль	$\Delta S^0$ Дж/моль К	$\Delta G_T^0$ кДж				$K_p^0$			
		298К	1123К	1173К	1223К	298К	1123К	1173К	1223К
<b>1. C + H<sub>2</sub>O → CO + H<sub>2</sub></b>									
130,8	133,71	90,95	-22,0	-26,0	-32,7	10 <sup>-16</sup>	10,0	14,4	25,1
<b>2. C + 2H<sub>2</sub>O → CO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub></b>									
269,9	91,8	245,5	166,8	162,2	157,6	10 <sup>-43</sup>	10 <sup>-7,8</sup>	10 <sup>-7,2</sup>	10 <sup>-6,9</sup>
<b>3. C + CO<sub>2</sub> → 2 CO</b>									
171,5	175,6	119,2	-25,7	-34,5	-43,25	10 <sup>-21</sup>	15,7	34,6	70,8

Анализ полученных результатов показывает, что карбонизаты необходимо подвергать активации паром при температурах 900 °С (1173 К) - 950 °С (1223 К), при этом наиболее вероятно протекание первой реакции ( $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ ). При наличии в системе диоксида углерода при температурах 1123-1223 К возможно протекание третьей реакции.

### ***3.2.2. Исследование процесса активации паром пиролизированных отходов текстолита***

Процесс активации пиролизатов паром проводили при температуре 800 С в лабораторной печи. Исследовалось влияние массового соотношения – пиролизат: пар при массовых соотношениях 1:2-6, длительности обработки при конечной температуре на выход и свойства образцов УС. Длительность активации составляла – 15 мин, 30 мин, 60 мин. Характеристики УС, полученные при исследуемых соотношения пиролизат : пар, показаны в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Технические характеристики активированных углей, полученных при переработке карбонизированных отходов текстолита паром

<b>Показатели</b>	<b>Ед. изм.</b>	<b>УС-ФТД-ПАР</b>		
Массовое соотношение пиролизат : пар	-	1:2	1:4	1:6
Выход сорбента	%	40	36	35
Плотность насыпная	г/см <sup>3</sup>	0,45	0,43	0,46
Механическая прочность	%	85±2,7	80±2,5	

Анализ результатов показал, что УС, полученные методом парогазовой активации пиролизированных отходов текстолита, характеризуются высокой прочностью на истирание, практический выход сорбентов варьируется от 35 до 40 %. Увеличение доли пара при активации несколько снижает выход сорбента и его механическую прочность.

Сорбционные свойства полученных образцов АУ исследовали по влагоемкости, парам бензола и активности по йоду, результаты представлены в таблице 3.4. Для сравнения исследовались сорбционные свойства

промышленной марки дробленого активного угля – КАУ (кокосовый активный уголь).

Таблица 3.4 – Сорбционные свойства активированных углей, полученных в процессе парогазовой активации отходов текстолита

Показатели		Ед. изм.	УС-ФТД-ПАР			КАУ
Соотношение карбонизат : КОН		-	1:2	1:4	1:6	-
Сорбционная емкость	H <sub>2</sub> O	см <sup>3</sup> /Г	0,68	0,75	0,83	0,85
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		190±9	210±12	320±16	350...390 ±23...25
	йод	мг/Г	560±17	580±17	620±19	900...1000 ±30...32

Увеличение содержания водяного пара при активации пиролизата текстолита увеличивает общую суммарную пористость, определенную по влагоемкости сорбента, и его сорбционную активность по бензолу и йоду.

На анализаторе сорбции газов определены параметры пористой структуры (ППС) полученных образцов. Результаты исследований представлены в таблице 3.5 и в приложении А.

Таблица 3.5 – Параметры пористой структуры углеродных сорбентов

Показатели	Ед. изм.	УС-ФТД-ПАР			КАУ	УС-ФТД-КОН		
		1:2	1:4	1:6		1:0,5	1:1	1:2
Массовое соотношение пиролизат : регент	-	1:2	1:4	1:6	-	1:0,5	1:1	1:2
$\Sigma V$	см <sup>3</sup> /Г	0,68	0,75	0,83	0,85	0,62	0,73	0,72
$V_{mi}$		0,32	0,33	0,37	0,39	0,30	0,36	0,33
$V_{me}$		0,05	0,08	0,08	0,10	0,02	0,02	0,04
$W_o$		0,39	0,36	0,45	0,46	0,35	0,44	0,37

$W_o$  – предельный объем адсорбционного пространства



Увеличение доли пара при активации позволяет повысить объем микропор ( $V_{ми}$ ) карбонизованных отходов, при этом увеличивается их размер, а также объем мезопор ( $V_{ме}$ ) в пористой структуре сорбента.

Показано, что проводить парогазовую активацию пиролизovaných отходов текстолита наиболее целесообразно при массовом соотношении пиролизovaný отход:  $H_2O$  – 1:4.

На основании проведенных исследований можно предложить следующую технологию утилизации отходов текстолита с получением дробленого УС, включающую стадии: дробление, пиролиз сырья, сортировка пиролизата, активация паром при  $t = 850–900^{\circ}C$ , размол (выделение основной фракции), упаковка.

Разработанный способ получения УС из отходов текстолита была апробирована на лабораторном стенде АО «Сорбент», был изготовлен укрупнённый образец при массовом соотношении пиролизат текстолита: пар равном 1: 4 и проведены испытания его сорбционных свойств.

Спецификация основного лабораторного оборудования лабораторного стенда представлена в таблице 3.6.

Схема лабораторного стенда представлена на рисунке 3.4.

На основании проведенных испытаний проведен расчет материального баланса процесса получения УС из отходов текстолита. Материальный баланс рассчитан на переработку 1 т отходов текстолита.

Расчет проводился на основе данных, полученных в экспериментальных исследованиях.

Основные показатели процесса:

Рассев – целевая фракция – 90 %

Пиролиз – выход пиролизата – 60 %

Активация – степень обгара – 50 %.

Результаты расчета представлены в табл. 3.7.

Проведенные расчеты показали, что при утилизации 1 т отходов текстолита можно получить 215,7 кг УС и 315 кг пиролизных газов.

Таблица 3.6 – Спецификация основного лабораторного оборудования

№ п/п	Обозначение	Наименование оборудования	Количество	Техн. характеристики	Габариты, мм
1	2	3	4	5	6
1.	ВКЯП 285.300.1	Печь активации однозонная	1	18 кВт, 1000 °С	3100Ч700Ч1300
2.	ВКЯП 285.300.2	Печь активации трехзонная	1	16 кВт, 1100 °С	3300Ч800Ч1350
3.	По ГОСТ 16187-70	Вибросито	1	0,3 кВт	Ш300Ч1100
4.	По ГОСТ 16189-70	Делитель проб сорбентов механический универсальный	1	Вместимость 1 дм <sup>3</sup>	380Ч230Ч510
5.	По ГОСТ 16188-70	Прибор для определения прочности	1	0,3 кВт	440Ч280Ч290
6.	ПС – 1 по ГОСТ16190-70	Прибор для измерения насыпной плотности сорбентов	1	0,2 кВт	390Ч160Ч420
7.	ДЩ 60х100	Дробилка щековая лабораторная	1	Q = 150 кг/ч	650х245х594
8.	VIBRA CJ-6200 ER	Весы электронные	1	НПВ = 6,2 кг	310х208х87
9.	VIBRA CJ-220 ER	Весы электронные	1	НПВ = 0,22 кг	310х208х87
10.	VIBRA CJ-620 ER	Весы электронные	1	НПВ = 0,62 кг	310х208х87
11.	ЛАБ-PRO СВ	Стол для весов	1	-	600х400х750
12.	№ 4875	Смеситель двухлопастной	1	V=5 дм <sup>3</sup>	650Ч1500Ч900
13.	№ 4877	Дробилка двухвалковая лабораторная	1	2Ч0,7 кВт	1600Ч900Ч850
14.	BT-300	Весы технические	1	НПВ = 300 кг	1200Ч1500Ч300
<b>Комплекты оборудования вытяжного шкафа поз.20</b>					
	№ 4878	Смеситель настольный	1	V=1 дм <sup>3</sup>	250Ч350Ч200
	LOIP LT 111a	Циркуляционный термостат	1	t= 5 ч 100 °С 7,5 л/мин	268х335х420
	DAIHAN WB-II	Баня водяная	1	V=11 дм <sup>3</sup> t <sub>нагр.</sub> =(5 – 100) °С	325х265х260
	ULAB HF-4030	Нагревательная плита	1	t <sub>max</sub> =210 °С	300х400
	ТХАВ-2388-02	Термопара	7	t <sub>max</sub> = 1100 °С	Ш15Ч500

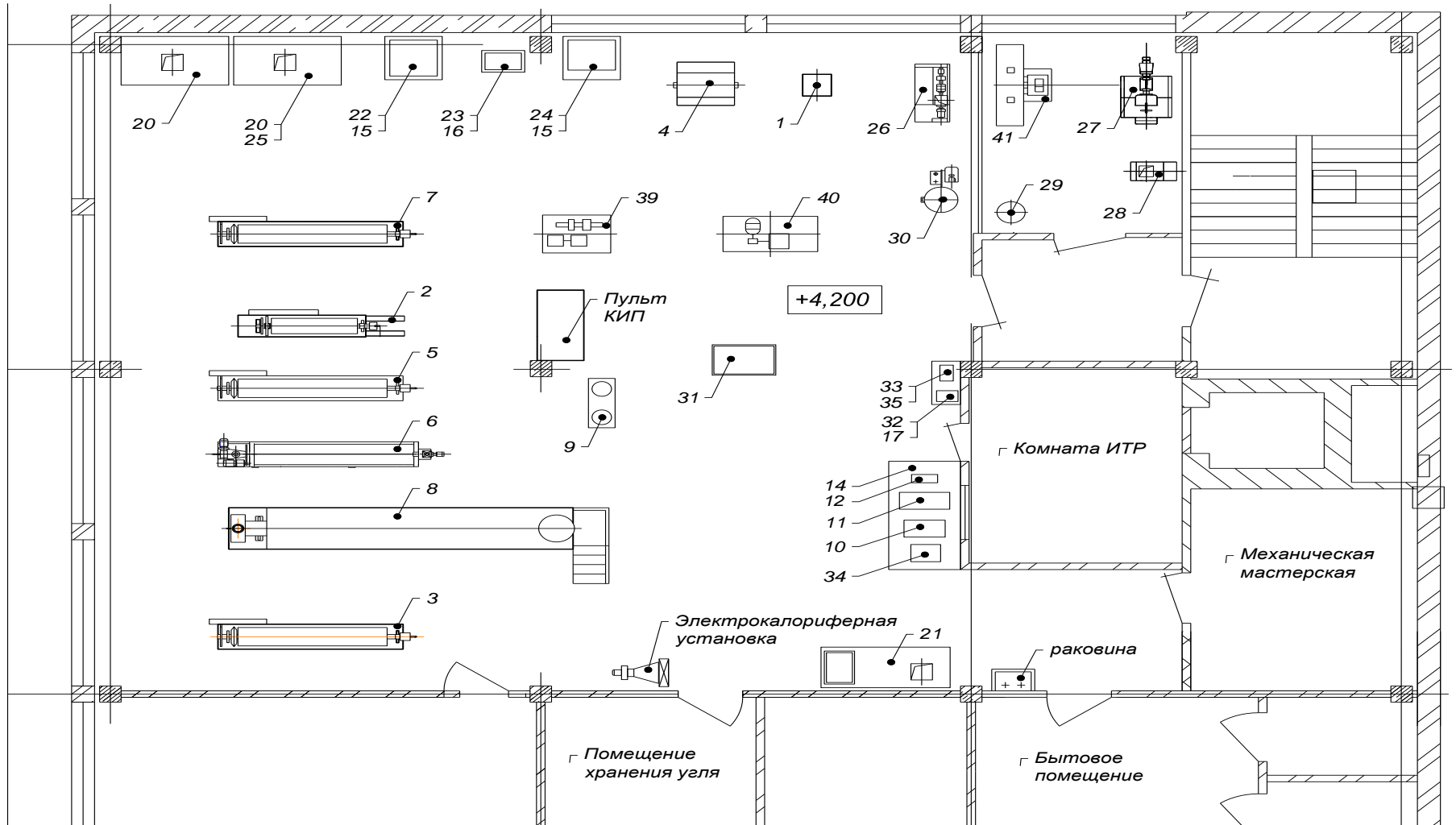


Рисунок 3.4 – Схема лабораторного стенда, используемого для получения АУ методом парогазовой активации карбонизованных отходов текстолита

Таблица 3.7 – Материальный баланс получения УС-ФТД – пар

Приход			Расход		
Стадия	масса, кг	%	Стадия	масса, кг	%
Дробление и рассев отходов текстолита	1000	100	Дробление и рассев отходов текстолита		
			– целевая фракция (5–10 мм)	900	90
			– фракция (менее 2мм)	90	9
			– пыль	10	1
<b>Итого</b>	<b>1000</b>	<b>100</b>	<b>Итого</b>	<b>1000</b>	<b>100</b>
Пиролиз дробленных отходов текстолита	900	100	1. Пиролиз дробленных отходов текстолита		
			– пиролизат	432	48
			– пиролизный газ	396	44
			– пыль, сажа	72	8
<b>Итого</b>	<b>900</b>	<b>100</b>	<b>Итого</b>	<b>900</b>	<b>100</b>
Активация пиролизата – пиролизат – перегретый пар (1:4)	432	20	Активация		
			– полупродукт	220	10
			– газы, в том числе:	<b>1940</b>	<b>90</b>
			- СО	500	23,33
			- Н <sub>2</sub>	40	1,67
	1728	80	- пар	1400	65,0
<b>Итого</b>	<b>2160</b>	<b>100</b>	<b>Итого</b>	<b>2160</b>	<b>100</b>
Рассев активированного полуфабрикат	220	100	Рассев		
			– УС	215,7	98
			– ПЫЛЬ	4,3	2
<b>Итого</b>	<b>220</b>		<b>Итого</b>	<b>220</b>	<b>100</b>
Упаковка УС	215,7	100	Упаковка		
			– готовый УС	213,6	99,9
			– ПЫЛЬ	2,12	0,1
<b>Итого</b>	<b>215,7</b>	<b>100</b>	<b>Итого</b>	<b>215,7</b>	<b>100</b>

В настоящее время в сорбционной технике и технологиях возрастает спрос на сорбенты с заданными параметрами пористой структуры, на сорбенты, обладающие молекулярно-ситовыми свойствами.

Анализ научной и технической информации по способам получения активированных углей из полимеров показал, что повысить выход сорбента, сформировать однородно микропористую структуру УС возможно при химической активации карбонизатов, полученных при пиролизе углеродсодержащего сырья.

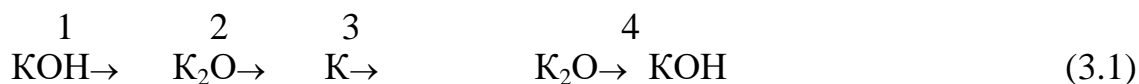
### 3.3. Получение углеродных сорбентов активацией пиролизированных отходов текстолита гидроксидом калия

#### 3.3.1. Теоретический анализ процесса активации карбонизатов гидроксидом калия

Исследованию процессов активации карбонизатов, каменных и буровых углей гидроксидом калия посвящен целый ряд исследований [92–98].

Авторами [97, 98] в работах выделены основные стадии химических превращения и предложен «калиевый цикл», который включает несколько основных стадий превращений при активации пиролизатов КОН:

- 1) дегидратация,
- 2) восстановление,
- 3) окисление,
- 4) гидратация



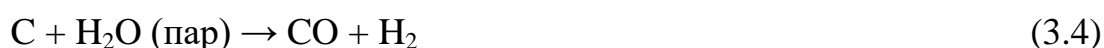
↓  
Соединение интеркалирования

Авторами [94,95] установлено, что при температурах  $>400^\circ\text{C}$  катион  $\text{K}^+$  восстанавливается до металла:



В процессе щелочной реакции калий внедряется в пространственные слои между полиаренами в кристаллитах. В результате происходит расширение межплоскостного расстояния, что способствует формированию микропористой структуры угля и образуются новые реакционные центры для протекания окислительно-восстановительных реакций.

При активации карбонизатов гидроксидом калия могут протекать следующие реакции:



Суммарно процесс химической активации карбонизатов гидроксидом калия можно описать суммарной химической реакцией:



Для выбора условий и технологических параметров активации карбонизатов с КОН проведены термодинамические расчеты возможных реакций.

Для определения условий активации пиролизованых отходов полимерных материалов и выбора температурного режима проведен термодинамический анализ вероятности протекания реакций при температурах 298 К, 873 К (600 °С), 1073 К (800 °С) и 1273 К (1000 °С).

В ходе расчетов определялись следующие параметры и термодинамические функции: температура начала реакций, изменение энергии Гиббса ( $\Delta G_T^\circ$  кДж) и константы химического равновесия реакций  $K_p^\circ$ .

Результаты расчетов представлены в таблице 3.8.

Расчеты показали, что рассмотренные реакции 3.3, 3.6 и 3.7 могут протекать при температурах выше 1000 °С.

Однако следует учитывать, что активация карбонизатов гидроксидом калия – это сложный гетерогенный топохимический процесс, который

протекает в условиях отличных от стандартного состояния – при повышенном давлении, а также с отводом образующихся газов из зоны реакции. При этом возможно смещение равновесия в сторону продуктов реакции, что обуславливает возможность протекания реакций при более низких температурах, поэтому для проведения экспериментальных исследований выбрана температура – 800 °С.

Таблица 3.8. – Изменение энергии Гиббса и константы равновесия реакций, протекающих при взаимодействии пиролизованного продукта с гидроксидом калия

T <sub>0</sub> К	$\Delta G_T^\circ$ кДж				$K_p^\circ$			
	298 К	873К	1073К	1273К	298 К	1123К	1173К	1273К
$2 \text{ KOH} + \text{C} \rightarrow \text{CO} + 2\text{K} + \text{H}_2\text{O}$								
1280	383,2	158,8	80,8	2,7	$5,63 \cdot 10^{-6}$	$1,16 \cdot 10^{-4}$	$1,16 \cdot 10^{-4}$	0,77
$2\text{KOH} + \text{C} \rightarrow \text{CO} + \text{K}_2\text{O} + \text{H}_2$								
1270	290	73	58,9	-0,61	$1,59 \cdot 10^{-51}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	1,06
$\text{C} + \text{H}_2\text{O} (\text{пар}) \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$								
943	90	-18,1	-45,97	- 65,9	$1,73 \cdot 10^{-16}$	7,64	77,4	101,2
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$								
982	-29	3,8	12,2	24,5	$1,1 \cdot 10^5$	0,65	0,32	$3,2 \cdot 10^{-3}$
$\text{K}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow 2\text{K} + \text{CO}$								
1116	186	86	9,9	-35,33	$3,08 \cdot 10^{-33}$	0,012	0,33	28,26

Анализ литературных данных также свидетельствует о возможности протекания подобных реакций в интервале температур 800-900 °С [86].

### 3.3.2. Исследование процесса активации пиролизованных отходов гидроксидом калия

В экспериментах процесс активации проводили при температуре 800 °С. Исследовалось влияние массового соотношения пиролизат : KOH – 1: 0,5, 1 : 1, 1 : 2 и длительности активации (15, 30, 60 и 80 минут) при температуре 800 °С на технические и сорбционные свойства полученных образцов УС.

Процесс формирования пористости сорбентов контролировали по изменению сорбционных характеристик и параметров пористой структуры. Эксперименты проводили в лабораторной печи со скоростью подъема температуры 10 °С/мин.

Установлено, что при массовом соотношении пиролизат : КОН – 1:1 выход активированного образца при длительности обработки 15 мин составляет 38–40 %. Увеличение времени термической обработки значительно снижает выход готового продукта.

Дальнейшие эксперименты проводили при времени выдержки смеси при конечной температуре равном 15 мин.

В таблице 3.9. представлены технические характеристики полученных образцов УС.

Таблица 3.9 – Технические характеристики карбонизованных отходов текстолита в присутствии КОН

Показатели	Ед. изм.	УС-ФТД-КОН		
		1:0,5	1:1	1:2
Массовое соотношение пиролизат : КОН	-	1:0,5	1:1	1:2
Выход сорбента в пересчете на исходный отход	%	42,0	38,0	32,0
Насыпная плотность	г/см <sup>3</sup>	0,46±0,02	0,45±0,02	0,44±0,02
Прочность на истирание	%	90±2,8	85±2,7	83±2,5

При активации образуются дробленые высокопрочные углеродные сорбенты. Повышение соотношения пиролизат : КОН снижает выход сорбента и его механическую прочность.

В таблице 3.10 представлены сорбционные свойства образцов УС, определенные по величине емкости по йоду и бензолу.



Таблица 3.10 – Характеристика сорбционных свойств образцов  
УС-ФТД-КОН

Показатели	Ед. изм.	УС-ФТД		
Массовое соотношение текстолита и активирующего агента	-	1:0,5	1:1	1:2
Сорбционная емкость по йоду	мг/г	660	781	889
Сорбционная емкость по бензолу	мг/г	231	283	375

Известно, что размеры молекул йода и бензола сопоставимы с размерами истинных (собственно) микропор АУ размером 0,6-0,7 нм.

Высокие значения емкости по этим соединениям свидетельствует о формировании микропористой структуры полученных образцов УС-ФТД.

В таблице 3.5 представлены параметры пористой структуры образцов в сравнении с промышленной маркой АУ-КАУ.

Анализ параметров пористой структуры показал, что в процессе термохимической активации пиролизатов гидроксидом калия формируются микропористые УС, по характеристикам пористой структуры сравнимые с АУ марки КАУ.

Отличием полученных образцов от КАУ является значительно меньшая доля мезопор в структуре, т.е. образуются однородномикропористые УС, которые можно использовать в качестве молекулярных сит для селективного извлечения органических веществ из растворов или газов.

На основании проведенных исследований определены условия проведения процесса получения УС:

- пиролиз при  $T = 600$  °С, длительность пиролиза – 45 мин.
- активация пиролизатов гидроксидом калия при температуре 800 °С, массовое соотношение пиролизат гидроксид калия – 1:1, длительность активации – 15 мин.

Проведена сравнительная оценка сорбционных свойств УС, полученных методами физической и химической активации.

Сравнение значений параметров пористой структуры сорбентов и сорбционных свойств, полученных активацией пиролизатов паром (табл.3.4, 3.5) и КОН показало, что при активации пиролизатов гидроксидом калия наблюдается повышение сорбционной емкости сорбента по йоду и увеличение объема микропор. Этот факт можно объяснить интеркалирующим эффектом продуктов взаимодействия карбонизата с КОН, которые могут проникать в поры, приводить к газификации угля с выделением  $\text{CO}_2$  и образованием пор [99].

На разработанный способ получения [100] углеродных сорбентов методом термохимической утилизации отходов текстолита получен патент РФ № 261679 «Способ получения углеродного сорбента» (приложение А).

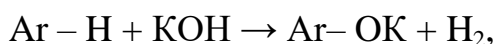
Более подробно результаты исследований представлены в статьях и материалах конференций, в которых автор принимал активное участие [101-105].

Анализ полученных результатов позволил полагать о возможности совмещения стадий карбонизации и активации и проведения термохимического пиролиза в присутствии активирующего агента – КОН, что значительно упростит технологию получения сорбента и снизит капитальные затраты на производство.

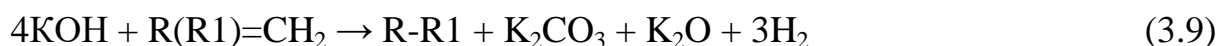
#### **3.4. Термохимический пиролиз отходов текстолита и древесностружечных плит с получением углеродных сорбентов**

Анализ механизмов взаимодействия угля с гидроксидом калия [95] показал, что при термохимическом пиролизе в присутствии гидроксида калия возможно

- разрушение сложноэфирных групп,
- дегидрирование ароматических соединений:



- образование фенолятов,
- протекание химических реакций гидроксида калия с органическими соединениями, сопровождающиеся выделением водорода:



- образование графитоподобных конденсированных ароматических структур:



- при взаимодействии угля с KOH происходит интеркалирование продуктов восстановления в пространственную структуру угля, расширение межплоскостных расстояний, т.е. формируется пористая структура.

Проведенный анализ позволил полагать о возможности проведения пиролиза отходов, содержащих ФФС, с гидроксидом калия с получением структурированного пористого карбонизата.

Синтез сорбентов проводили термохимической обработкой дробленых отходов текстолита и ДСтП при температуре 750 С в присутствии гидроксида калия. Полученные термообработанные образцы охлаждали, отмывали водой от гидроксида калия, сушили.

В опытах определялось влияние соотношения отход полимера : KOH, температуры и длительности выдержки при заданной температуре на сорбционные свойства полученных образцов. Массовые соотношения отход : KOH составляли 1 – 0,2, 1 : 1, 1 : 2, темп нагрева – 10 град/мин, время выдержки при конечной температуре - 30 и 60 мин.

На первом этапе проведения экспериментов процесс контролировали по выходу образующегося УС. Установлено, что длительность термообработки должна составлять не более 60 мин. Увеличение времени термической обработки значительно снижает выход готового продукта.

Дальнейшие эксперименты проводили при времени выдержки смеси при конечной температуре равном 60 мин. Результаты исследования влияния массового соотношения отход – реагент на технические характеристики и сорбционную емкость полученных образцов представлены в табл. 3.11.

Таблица 3.11 – Технические характеристики УС,  
полученных термохимическим пиролизом отходов

Показатель	Ед. изм.	УС-Т-КОН	УС-ДП-1	УС-ДП-2
Массовое соотношение отход : КОН	-	1:1	1:0,2	1:1
Выход	%	47	34	17
Зольность		1,1	3,5	3,7
Суммарная пористость	г/см <sup>3</sup>	0,64	0,56	0,68

Показано, что при термохимической обработке отходов древесно-стружечных плит увеличение соотношения отход-реагент с 1:0,2 до 1:1 приводит к значительному увеличению степени обгара и снижению выхода УС, при этом возрастает суммарная пористость. При термохимической обработке отходов текстолита оптимальным соотношением отход-реагент является соотношение 1:1. На рисунке 3.5. представлены сорбционные свойства полученных образцов УС.

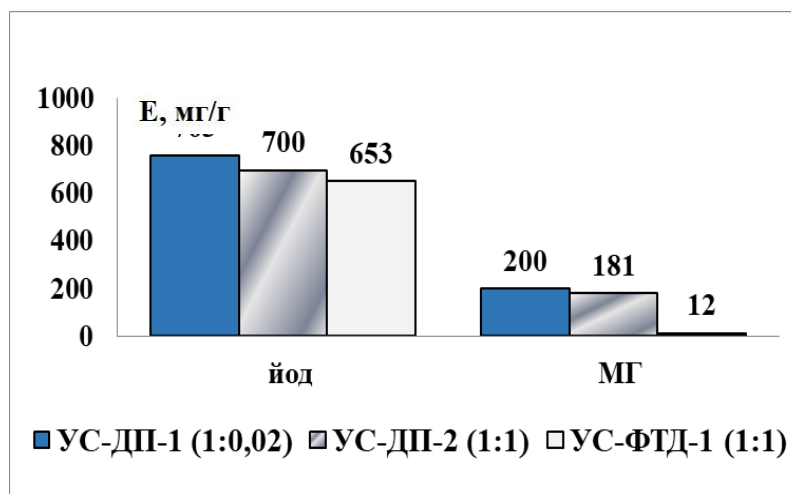


Рисунок 3.5 – Сорбционные свойства УС, полученных при термохимической обработке с КОН

Показано, что полученные образцы обладают высокой сорбционной активностью по йоду, что свидетельствует о формировании микропористой структуры. Образцы, полученные из отходов ДСтП, характеризуются также высокой сорбционной емкостью по метиленовому голубому, т.е. при

термообработке формируется пористая структура, содержащая как микропоры, так и супермикропоры с размером 0,6–1,6 нм.

Эти образцы обладают высокой осветляющей способностью, что позволяет рекомендовать их для очистки сточных вод от красителей, олигомеров, нефтепродуктов. Сорбционная емкость сорбента, полученного на основе отходов текстолита, по МГ, размер молекул которого составляет 1,2-1,6 нм, составляет 12 мг/г, что можно объяснить формированием однородномикропористой структуры с превалированием в объеме микропор пор с размерами 0,6-0,7 нм.

На рис. 3.6. представлена изотерма адсорбции – десорбции азота на УС-Т-КОН (Т : КОН=1 : 1), на основании анализа которой определены характеристики пористой структуры сорбентов.

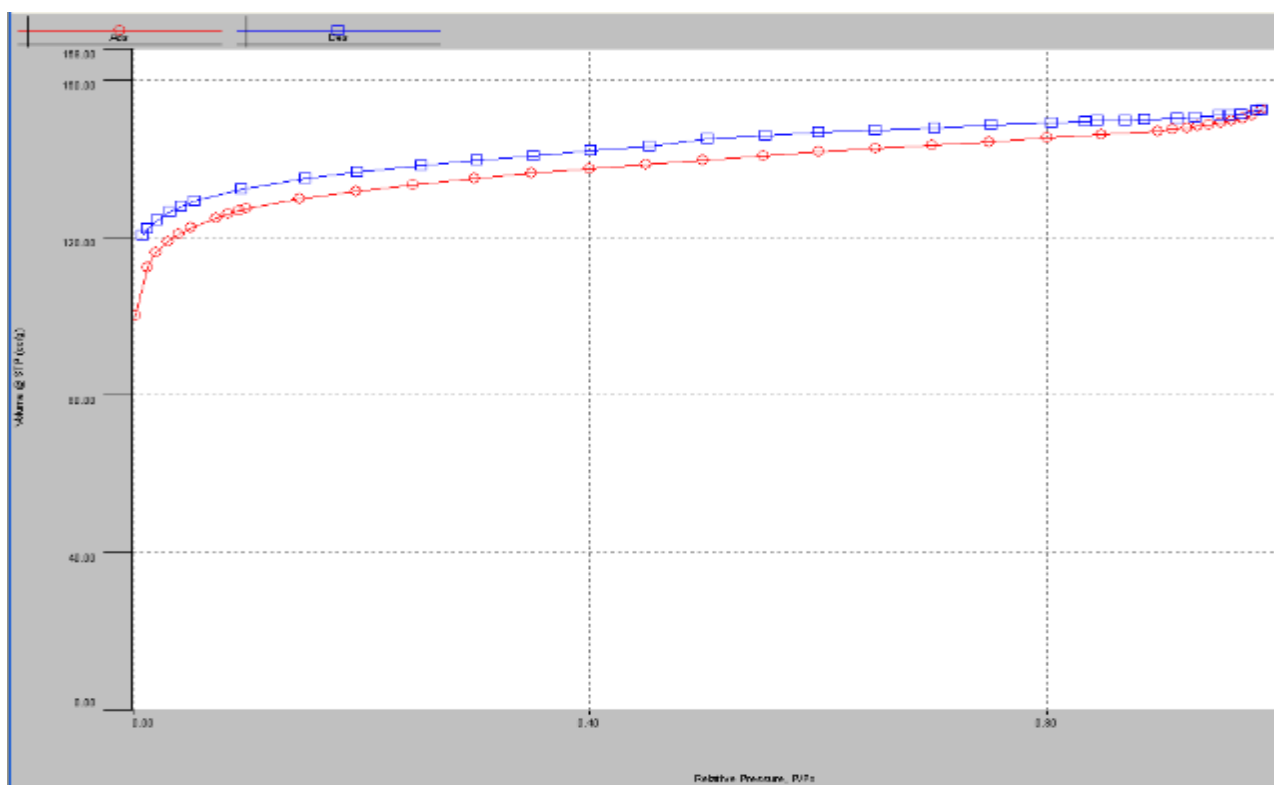


Рисунок 3.6 – Изотерма адсорбции-десорбции азота на УС-ФТД-КОН (1:1)

В таблице 2 Приложения А представлены параметры пористой структуры полученных образцов УС.

Установлено, что образцы УС обладают развитой пористой структурой, сравнимой с промышленными марками АУ.

На сканирующем электронном микроскопе были получены электронно-микроскопические снимки поверхности углеродного сорбента УС-ФТД-КОН при увеличении а, б)  $\times 750$  раз (рисунок 3.7.).

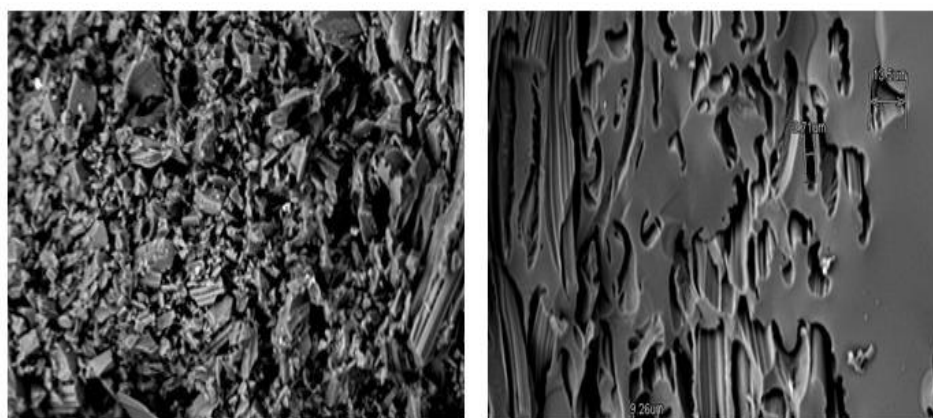


Рисунок 3.7 – Структура поверхности углеродного сорбента УС-Т-КОН

Полученные снимки также свидетельствуют о формировании пористой структуры сорбента.

На рис. 3.8 представлена рентгенограмма образца УС-Т-КОН и определен элементный состав фрагмента поверхности в исследуемой точке (таблица 3.12).

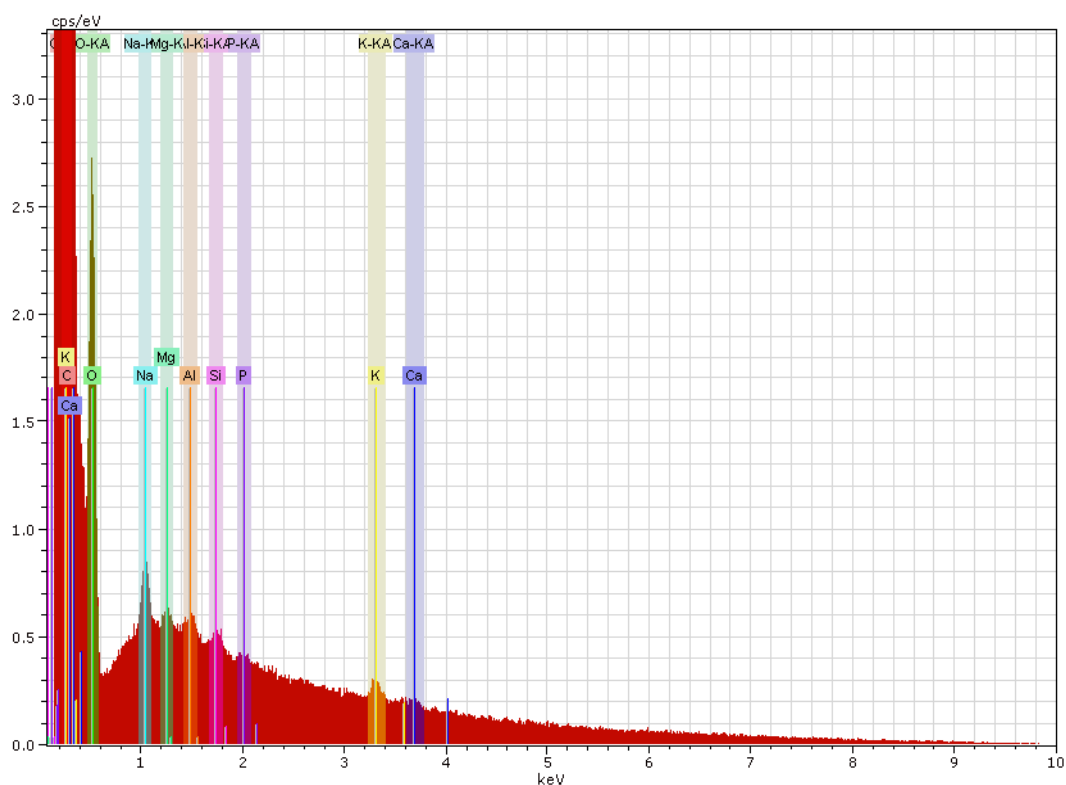


Рисунок 3.8 – Рентгенограмма содержания элементов в исследуемой точке фрагмента поверхности сорбента УС-Т-КОН

Таблица 3.12 – Элементный состав фрагментов поверхности сорбентов

Образец	Атомарное содержание, %		
	Углерод	Кислород	Калий
УС-Т-КОН	94.51	3.79	1,7

УС, полученный термохимическим пиролизом отходов текстолита, характеризуются высоким содержанием углерода, низкой зольностью. Наличие кислорода свидетельствует о формировании на поверхности сорбента кислородсодержащих функциональных групп.

Проведенные исследования позволили установить условия проведения термохимической утилизации отходов:

*отходы текстолита:*

- массовое соотношение отход: КОН – 1:1;
- температура обработки – 750 °С;
- длительность обработки при конечной температуре – 60 мин.;

*отходы ДСтП:*

- массовое соотношение отход: КОН – 1 : 0,2;
- температура обработки – 750 °С;
- время выдержки при конечной температуре – 60 мин.

Разработанный способ совмещенного пиролиза и химической активации отходов, содержащих фенолформальдегидные смолы, позволяет:

- получать УС с развитой пористой структурой;
- получать сорбенты с заданными свойствами, изменяя соотношение отход-КОН;
- значительно упростить традиционную технологию производства УС по двухстадийной схеме.

Как уже отмечалось, в настоящее время актуальна проблема получения сорбентов с заданными свойствами.

Проведенный обзор научно-технической информации показал, что управлять процессом пиролиза твердых и жидких углеводородов возможно при

введении в систему катализаторов, действие которых позволяет снизить температуру пиролиза, изменить качественный и количественный состав образующихся продуктов.

Публикации по проблеме каталитического пиролиза полимеров в основном посвящены исследованию влияния катализатора на выход пиролизных газов и жидкой топливной фракции. В тоже время в исследованиях [80] показано влияние катализатора на формирование пористой структуры каменных углей.

В работе исследовалась возможность использования метода каталитического пиролиза отходов, содержащих ФФС, для получения УС.

### **3.5. Термокatalитический пиролиз отходов текстолита и ДСтП с получением углеродных сорбентов**

При исследовании термокatalитического пиролиза в качестве катализаторов выбраны соли меди (I, II) (хлориды меди) и соли никеля (сульфат никеля  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).

Выбор катализаторов обусловлен возможностью ионов никеля (II) и меди (I) образовывать карбонилы, что может способствовать интенсификации процессов термической деструкции фенолформальдегидной составляющей отходов.

Известно, что хлорид меди (I) используется для поглощения газовых примесей в процессе очистки ацетилена, а также оксида углерода в газовом анализе, является катализатором при получении широкого спектра органических веществ. Хлорид меди (I) устойчив только в кислых растворах, при температуре  $200^\circ\text{C}$  подвергается реакции диспропорционирования с образованием меди и хлорида меди (II).

Процесс термокatalитического пиролиза отходов ДСтП и текстолита проводили следующим образом: диспергированные отходы импрегнировали концентрированными растворами реагентов (соли никеля (II) и соли меди (I, II)) в определенном соотношении, затем подвергали пиролизу при температуре



600–700°С в лабораторной стационарной печи. Полученные образцы охлаждали и промывали водой. В фильтрах определяли соответствующие ионы. Содержание ионов катализирующих добавок в фильтрате проводили методом атомно-абсорбционной спектрометрии.

Исследовалось влияние массового соотношения отход: катализатор, времени выдержки при конечной температуре на сорбционные свойства полученных образцов. При проведении исследований содержание катализатора в смеси составляло 2 и 5 % от массы отходов.

Анализ содержания металлов в фильтрате позволил установить, что из синтезированных УС, импрегнированных солями меди (I, II), частично выщелачивались ионы меди (не более 10 %). Концентрации ионов никеля в элюатах не превышали установленные предельно-допустимые концентрации.

Результаты исследований сорбционных свойств полученных образцов сорбентов представлены в таблице 3.13 и на рисунке 3.9.

*В таблице образцы сорбентов, полученные из отходов ДСтП без катализатора обозначены как УС-ДП-0, с медьсодержащим катализатором – УС-ДП-Cu, с никельсодержащим катализатором – УС-ДП-Ni. Сорбенты, полученные из отходов текстолита обозначены как УС-ФТД с добавлением соответствующего катализатора.*

Таблица 3.13 – Влияние содержания катализаторов на сорбционные свойства пиролизатов

Название образца	Соотношение	Сорбционная активность по йоду, мг/г	Сорбционная активность по МГ, мг/г
УС-ФТД-Cu	1:0,02	503	220
	1:0,05	559	180
УС-ФТД-Ni	1:0,02	524	120
	1:0,05	421	180
УС-ДП-0	–	200	100
УС-ДП-Cu	1:0,02	403	260
	1:0,05	411	210
УС-ДП-Ni	1:0,02	519	245
	1:0,05	550	180
АУ марки АГ-3	–	700–730	120

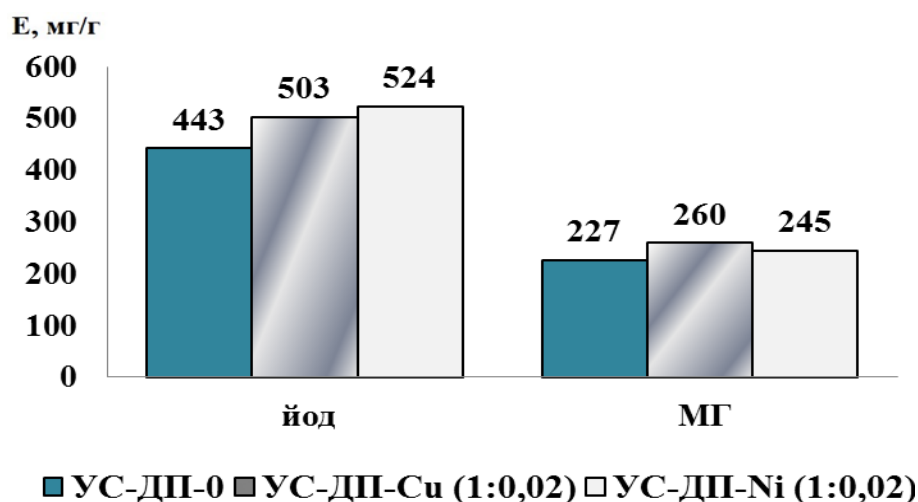


Рисунок 3.9 – Сорбционная активность образцов УС

Результаты показали, что увеличение доли каталитической добавки с 2 % до 5 % не приводит к значительному повышению сорбционной активности образцов, поэтому наиболее целесообразно проводить процесс термокаталитического пиролиза при содержании катализатора составляющем 2 % масс. от исходной массы отхода.

Установлено, что при пиролизе отходов ДСтП (без катализатора), проведенном при температуре 600°C, происходит формирование пористой структуры пиролизата и он обладает достаточно высокой сорбционной активностью по МГ, т.е. может быть использован для извлечения крупных молекул, например, нефтепродуктов из сточных вод.

На рисунке 3.10. представлены электронно-микроскопические снимки поверхности образца. Образец УС-ДП-0 имеет слоистую упорядоченную структуру, подобную структуре древесины. Для определения параметров пористой структуры образцов УС-ДП-0 и УС-ДП-Ni на анализаторе сорбции газов были сняты изотермы адсорбции – десорбции азота, представленные на рисунках 3.11 и 3.12.

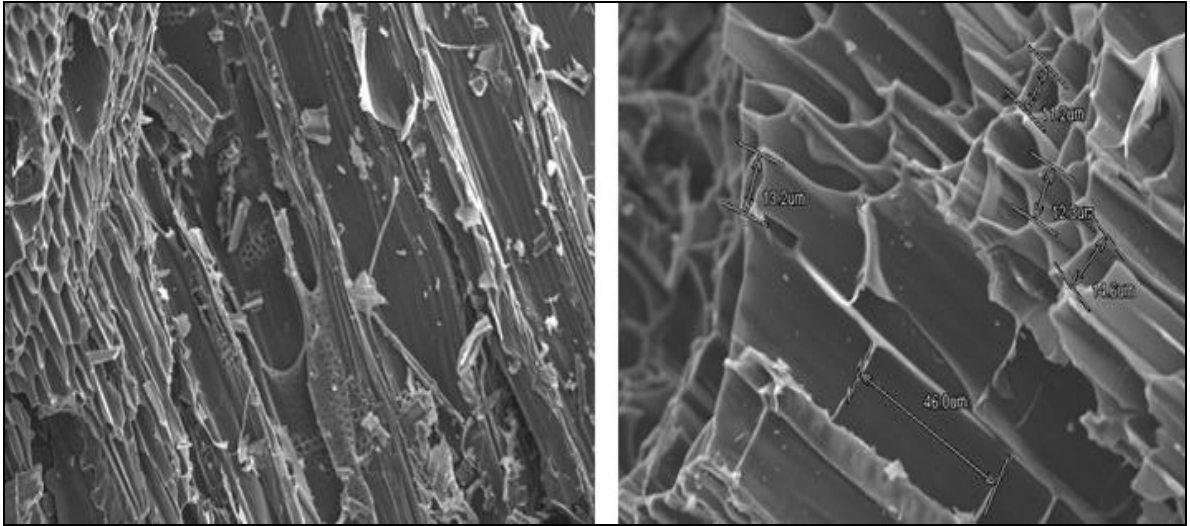
а) увеличение  $\times 200$ б) увеличение  $\times 750$ 

Рисунок 3.10 – Электронно-микроскопические снимки частиц и поверхности УС-ДП-0

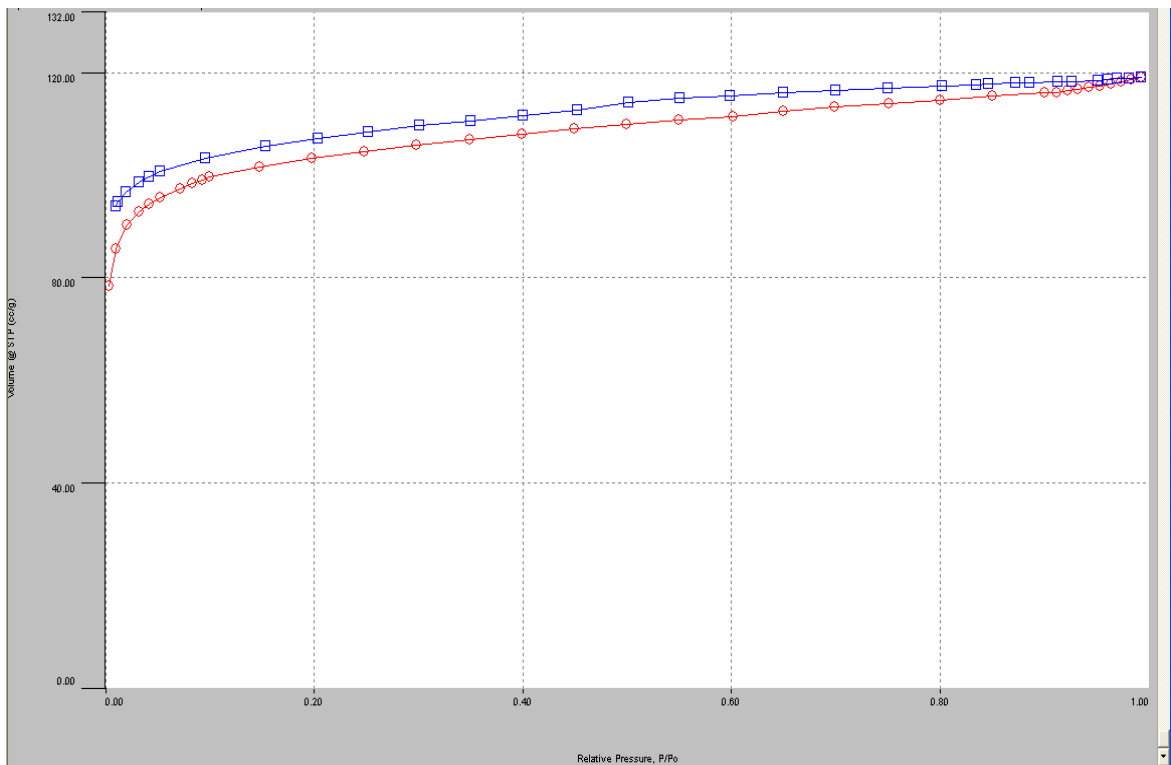


Рисунок 3.11 – Изотерма адсорбции-десорбции азота на УС-ДП-0

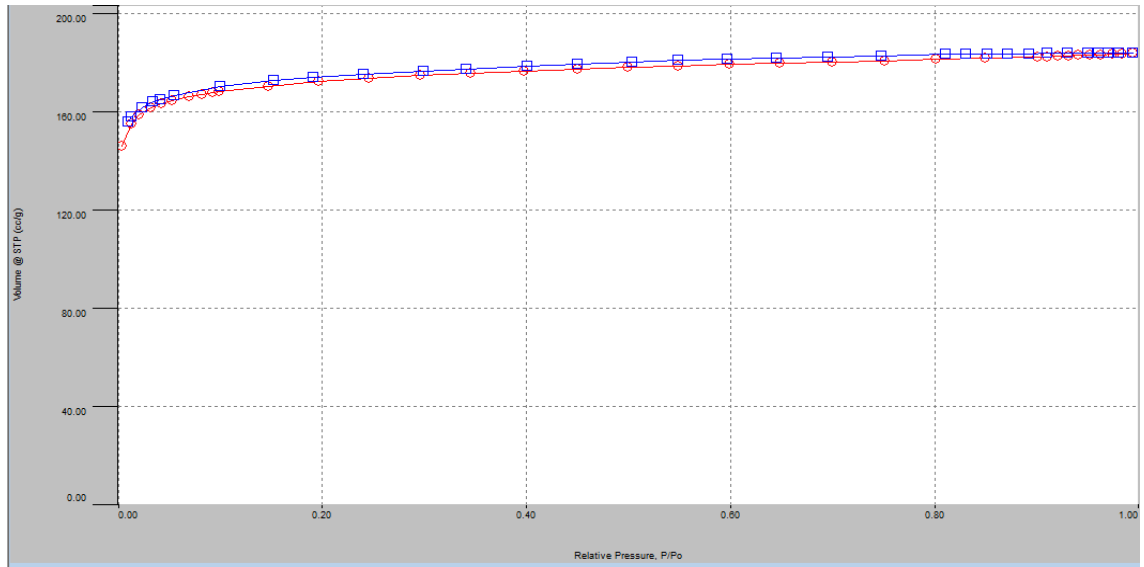
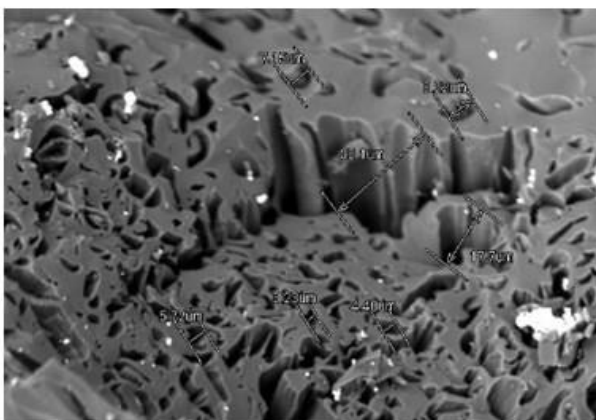


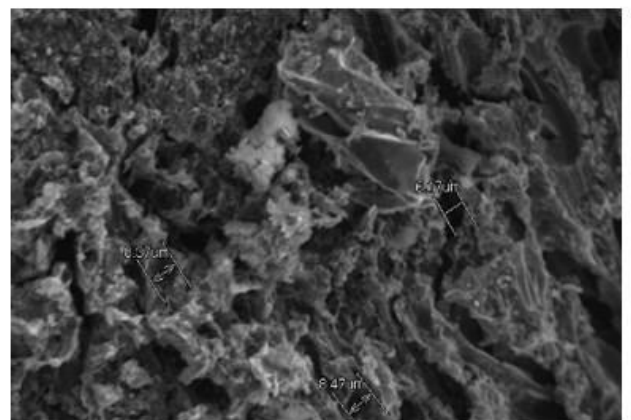
Рисунок 3.12 – Изотерма адсорбции-десорбции азота на УС-ДП-Ni

Изотермы адсорбции азота относятся к 1 типу, характерному для изотерм адсорбции соединений на микропористых материалах. Рассчитаны параметры пористой структуры образцов представлены в таблице 3.14.

Установлено, что проведение пиролиза отходов в присутствии катализаторов при выбранных оптимальных условиях позволяет получить образцы УС с развитой микропористой структурой сравнимой с АУ марки БАУ. При этом природа катализатора не оказывает значительного влияния на параметры пористой структуры. На рисунке 3.14 – представлены электронно-микроскопические снимки поверхности УС-ДП-Ni, УС-ФТД-Ni (при увеличении  $\times 750$ ).



а) УС-ДП-Ni



б) УС-ФТД-Ni

Рисунок 3.14 – Электронно-микроскопические снимки поверхности УС

Таблица 3.14 – Параметры пористой структуры сорбентов, полученных при термокаталитическом пиролизе отходов древесностружечных плит и текстолита

Показатель		Ед. изм.	БАУ	УС-ДП-0	УС-ДП-Cu	УС-ДП-Ni	УС-ФТД-Ni
Содержание катализатора		-	-	-	1:0,02	1:0,02	1:0,02
$V_{ми}$		см <sup>3</sup> /г	0,22	0,12	0,20	0,18	0,29
$V_{ме}$			0,08	0,02	0,02	0,03	0,03
$W_o$			0,33	0,13	0,22	0,20	0,3
Е		кДж/ моль	23,1	20,85	23,00	22,00	24,0
Полуширина щели микропоры по ДР		нм	0,58	0,62	0,57	0,59	0,54
Средний радиус пор			0,84	0,66	0,90	0,94	0,86
Поверхность	микропор	м <sup>2</sup> /г	379	193	351	305	537
	$S_{БЭТ}$		610	370	503	438	724

В образцах УС-ДП-Ni и УС-ФТД-Ni наблюдается нарушение упорядоченной структуры угля, формируются мелкие поры неправильной формы.

Термокаталитический пиролиз полимеров может сопровождаться формированием на поверхности сорбентов окисленных функциональных групп – фенольных, альдегидных и карбоксильных, придающих продукту ионообменные свойства [162], поэтому в работе были определены ионообменные емкости полученных образцов сорбентов, представленные в таблице 3.15.

Таблица 3.15 – Ионообменная емкость УС

<b>Ионообменная емкость</b>	<b>Ед. изм.</b>	<b>БАУ</b>	<b>УС-ДП-0</b>	<b>УС-ДП- Cu</b>	<b>УС-ДП- Ni</b>
Катионо-обменная емкость	ммоль (экв)/г	1,0	1,7	2,6	2,5
Анионо-обменная емкость	ммоль (экв)/г	0,63	1,3	2,2	3,7

Установлено, что полученные УС обладают более высокой ионообменной активностью по сравнению с промышленными марками АУ (в таблице представлен АУ марки БАУ). Поверхность сорбентов содержит как кислотные, так и основные функциональные группы. Наибольшей анионообменной способностью (емкость по HCl) обладает УС-ДП-Ni.

Результаты показывают возможность применения полученных УС для извлечения из водных растворов и стоков ионов тяжелых металлов (ионы меди, цинка, кадмия, дихромат-ионы), а также соединений мышьяка (арсенат-ионов).

Для определения механизма каталитического пиролиза отходов методом рентгеновского микроанализа на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N (Япония), оснащенный рентгеновским энерго-дисперсионным спектрометром NORAN, получены рентгенограммы образцов синтезированных сорбентов и определен элементный состав поверхности в исследуемых точках.

Дифрактограммы образцов представлены на рисунках 3.15 - 3.17. Микроснимки поверхности образцов сорбентов, полученных из отходов текстолита, - на рисунке 3.18.

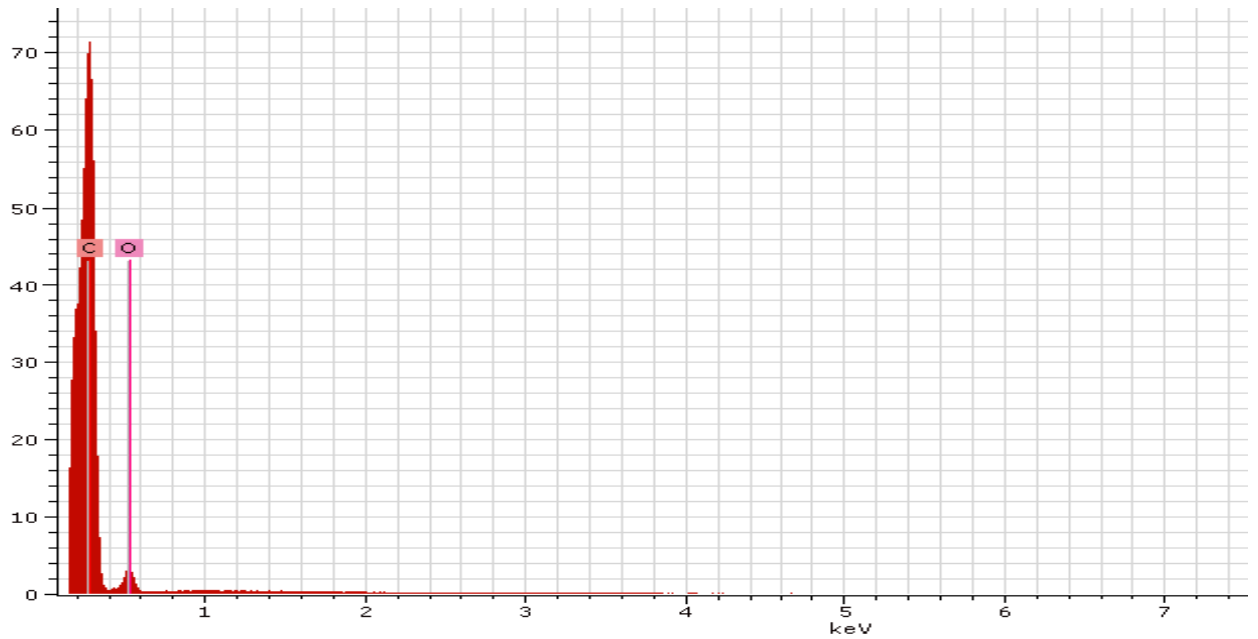


Рисунок 3.15 – Дифрактограмма поверхности УС-ДП-0

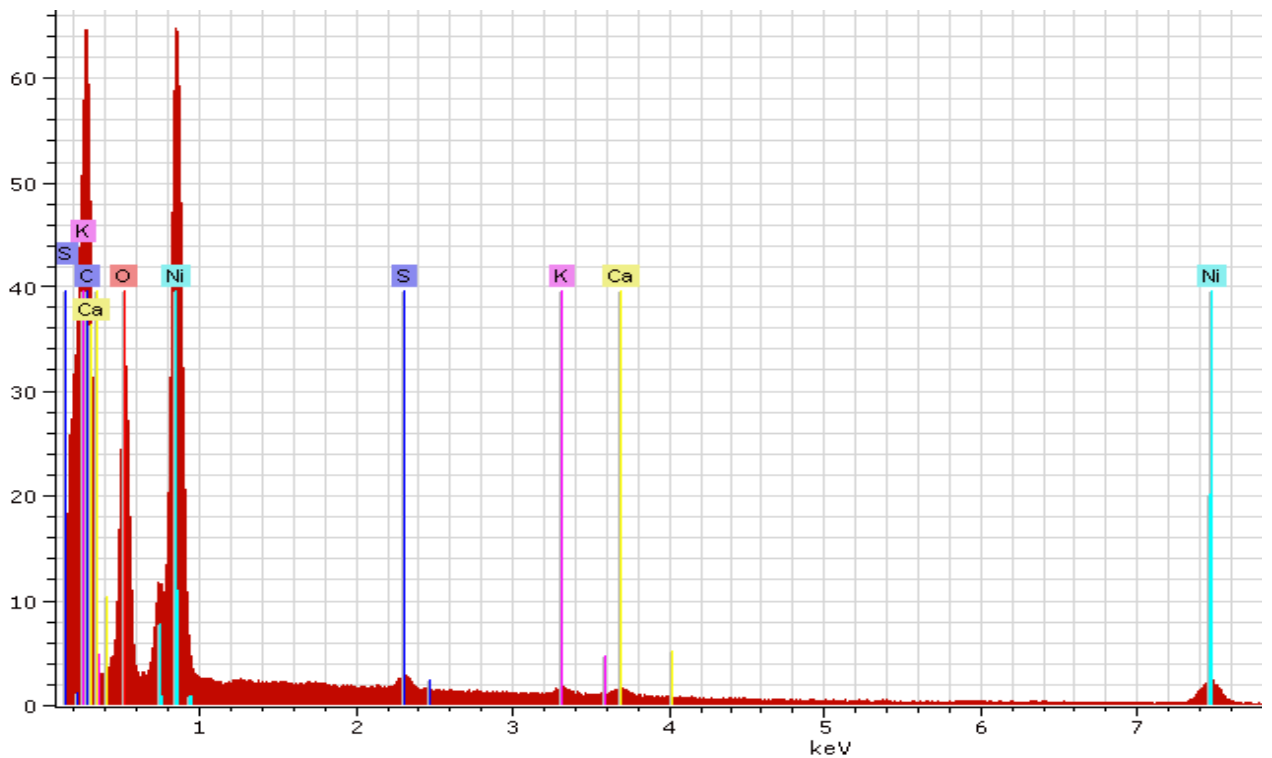


Рисунок 3.16 – Дифрактограмма поверхности сорбента марки УС-ДП- Ni

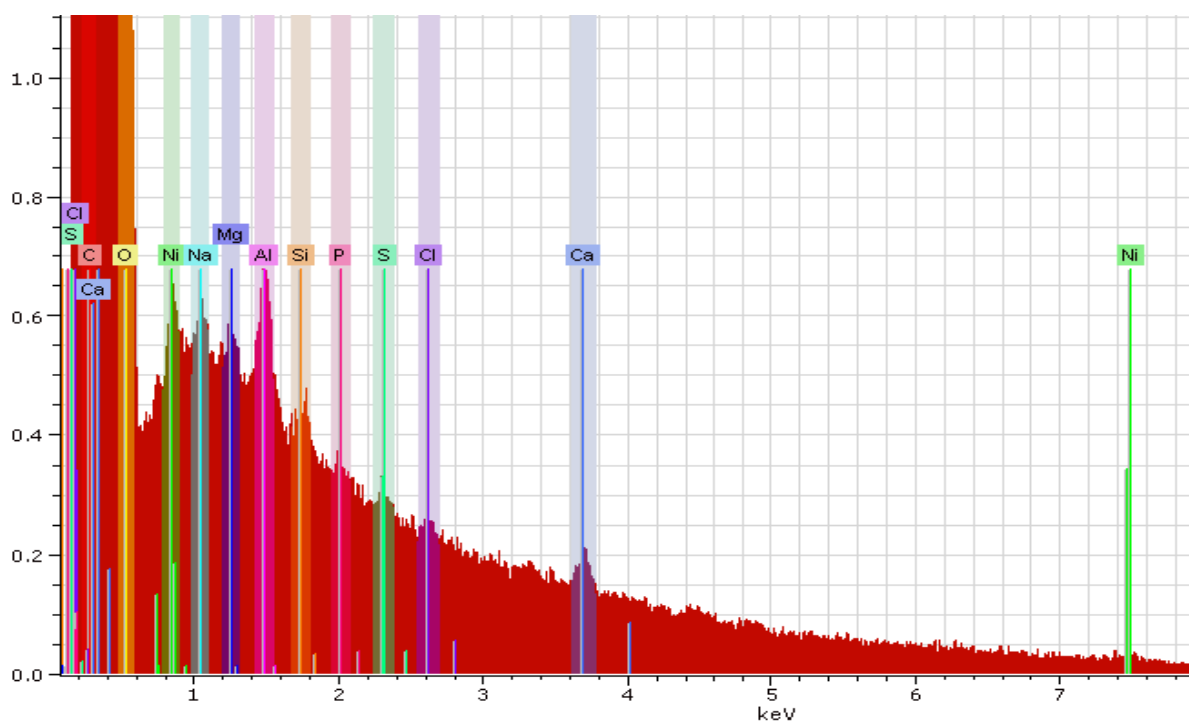
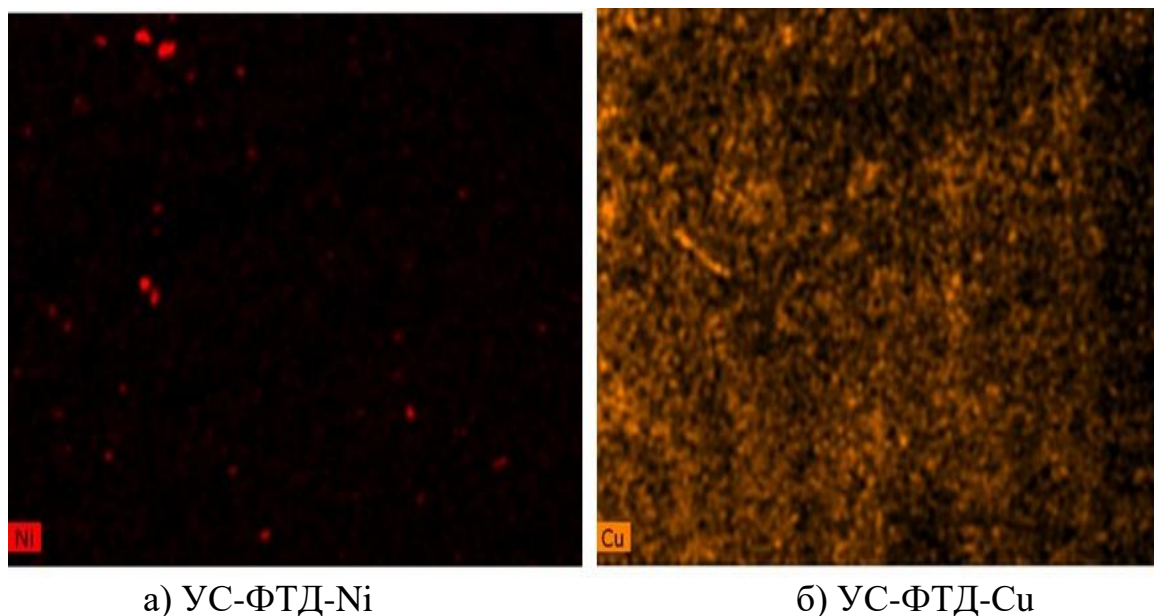


Рисунок 3.17 – Дифрактограмма фрагмента поверхности сорбента УС-ФТД- Ni



а) УС-ФТД-Ni

б) УС-ФТД-Cu

Рисунок 3.18 – Микроснимки поверхности УС, полученных из отходов текстолита

Проведенный анализ углеродных сорбентов позволил установить, что металлы и их соединения встраиваются в структуру формирующегося углеродного сорбента. В таблице 3.15 представлен элементный состав фрагментов поверхности сорбентов в исследуемых точках.



Таблица 3.15 –Элементный состав фрагментов поверхности сорбентов в исследуемых точках

Образец	Атомарное содержание, %					
	С	О	Ni	Na	К	S
УС-ДП-0	90,21	8,79	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 формируемых сорбентов, что можно объяснить образованием гидроксосульфата никеля и оксида никеля, а также оксида серы (VI), который может участвовать в процессах окисления углеродной поверхности с формированием поверхностных кислородсодержащих соединений (карбокисильных или фенольных групп), о чем свидетельствует повышенная ионообменная способность полученных образцов сорбентов (Таблица 3.14).

Более подробно процессы получения сорбентов методом термокatalитического пиролиза отходов текстолита и древесностружечных плит изложены в статьях [106-108].

### ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. Установлены закономерности пиролиза отходов текстолита и активации пиролизатов гидроксидом калия с получением углеродных сорбентов с развитой однородномикропористой структурой. Полученные углеродные сорбенты по техническим характеристикам сопоставимы с промышленными дроблеными АУ.

2. Доказана возможность получения углеродных сорбентов по одностадийной технологии при проведении пиролиза отходов композиционных полимерных материалов, содержащих ФФС, и гидроксид калия. Определены

условия термохимического пиролиза: температура 700 °С, массовое соотношение отход: КОН -1:0,2-1, времени выдержки 60 мин.

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

## ГЛАВА 4. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

### 4.1. Очистка сточных вод от растворенных нефтепродуктов и фенола

В промышленной практике углеродные сорбенты используются для очистки технологических растворов от органических примесей, а также для глубокой очистки сточных вод перед сбросом их в открытый водоем или перед возвращением стоков в технологический цикл. Именно углеродные сорбенты позволяют обеспечить регламентируемые требования к качеству очищенной воды.

Сточные воды нефтехимических предприятий характеризуются многокомпонентным химическим составом и подвергаются очистке физико-химическими и биологическими методами.

Особенностью состава сточных вод нефтехимических производств является высокое содержание в них биорезистентных примесей, для очистки от которых целесообразно использовать локальные очистные сооружения.

Для достижения необходимого качества очищенных сточных вод необходимо применение сорбционных методов с использованием гидрофобных углеродных сорбентов, которые позволяют извлекать из воды растворенные нефтепродукты (бензол, толуол, циклогексан, гексан) и другие органические примеси.

На территории г. Перми расположены крупные предприятия нефтехимического профиля – ООО «ЛУКОЙЛ – Пермнефтеоргсинтез», «Сибур-Химпром», которые часть очищенных сточных вод возвращают в производственный цикл, а часть – сбрасывают в водный объект – р. Каму.

Для этих предприятий актуальна проблема глубокой очистки и доочистки сточных вод от растворенных нефтепродуктов, фенола.

Для определения сорбционной активности полученных образцов сорбентов и возможности их использования в очистке сточных вод

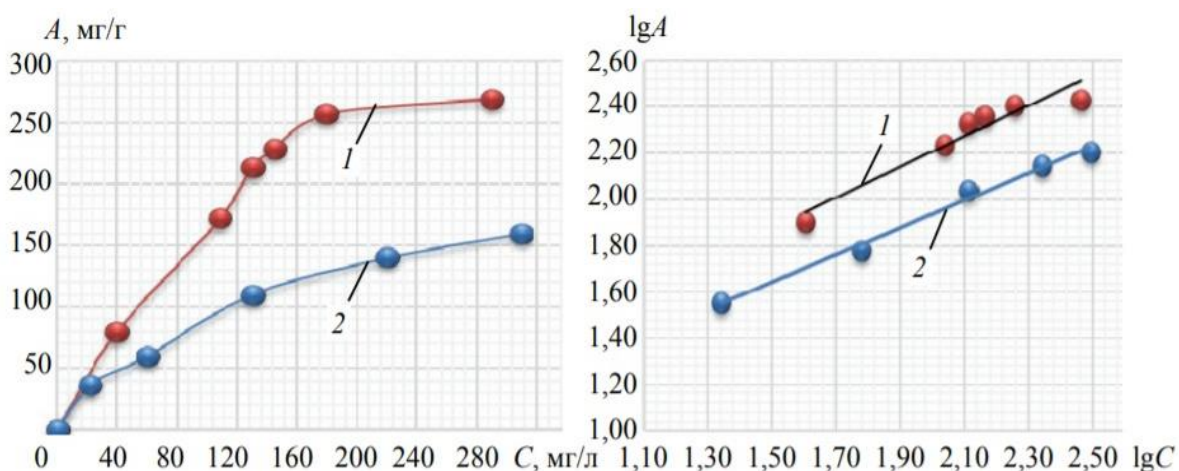
нефтехимических производств были проведены исследования на модельных растворах в статическом режиме. Выбор модельных растворов для исследования был определен с учетом формирующихся сточных вод на химических нефтехимических предприятиях

В качестве модельных веществ были выбраны фенол, бензол и толуол, различающихся растворимостью.

### Извлечение фенола на полученных образцах УС

Для исследования адсорбции фенола были подготовлены укрупненные партии сорбентов АУ марок УС-Т-КОН, для сравнения свойств исследовался промышленный сорбент марки АГ-3.

По результатам проведенных испытаний построены изотермы адсорбции фенола, которые представлены на рисунке 4.1.



а) изотермы адсорбции

1) УС-Т-КОН

б) изотермы адсорбции в координатах Фрейндлиха

2) АГ-3

Рисунок 4.1 – Изотермы адсорбции фенола

Полученные изотермы адсорбции фенола (рис. а) на АУ марок УС-ФТД-КОН и АГ-3 были представлены в координатах уравнения Фрейндлиха [109] и определены константы в уравнении:

УС-Т-КОН:

$$A = 7,8 \cdot C^{1/1,5}$$

АГ-3 :  $K = 5,75, n = 1,7$

$$A = 5,75 \cdot C^{1/1,7}$$

Полученные результаты показывают, что сорбционная емкость по фенолу АУ марки УС-ФТД-КОН в 1,6–1,8 раз выше, чем у промышленного активированного угля марки АГ-3.

### **Извлечение бензола и толуола на полученных УС**

Исследование адсорбции толуола и бензола проводили на следующих образцах полученных различными способами УС: УС-Т-КОН, УС-ДП-Ni, УС-ДП-Cu, УС-ФТД-Ni.

Бензол и толуол относятся к легко летучим органическим соединениям, кроме того, они способны образовывать адгезионную пленку на поверхности стеклянной химической посуды, поэтому концентрацию толуола и бензола в исходном растворе измеряли как в свежеприготовленной смеси, так и через время равное продолжительности статического эксперимента в холостом опыте. Длительность обработки составляла 3 часа. Дозу сорбента изменяли в интервале 0,25-1,0 г/дм<sup>3</sup>.

Концентрацию ароматических соединений определяли хроматографическим методом на газовом хроматографе с использованием пламенно-ионизационного детектора (ПИД), на капиллярной колонке HP-FFAP 50\*0.32\*0.5 в соответствии со стандартной методикой.

Для сравнения результатов адсорбции бензола и толуола параллельно исследовали широко используемые промышленные АУ марок АГ-3 и БАУ.

Изотермы адсорбции по бензолу и толуолу представлены на рисунках 4.2 и 4.3.

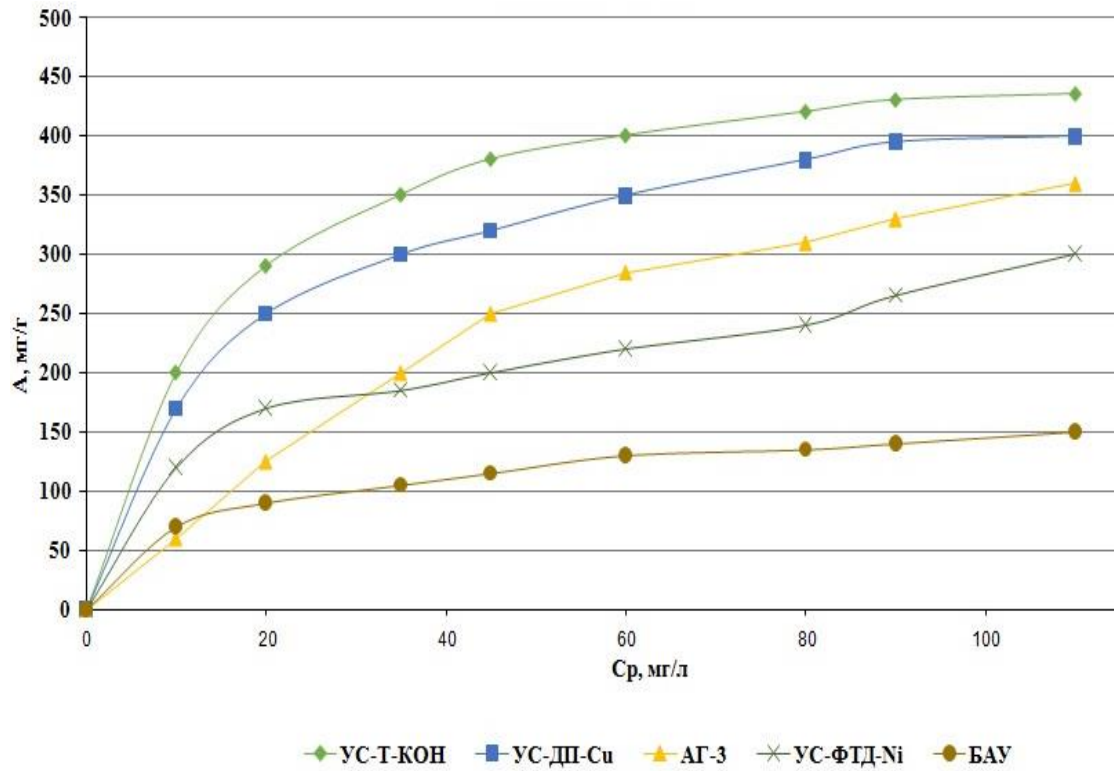


Рисунок 4.2 – Изотермы адсорбции бензола углеродных сорбентов, полученных из отходов текстолита и древесностружечных плит

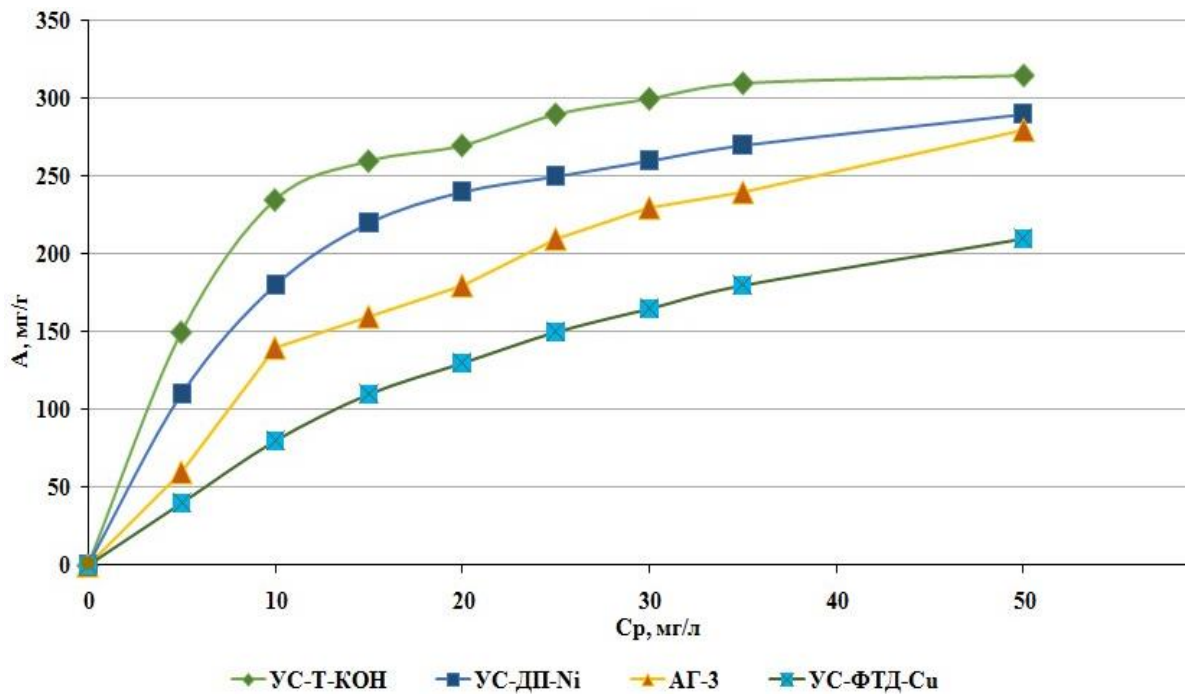


Рисунок 4.3 – Изотермы адсорбции толуола углеродных сорбентов, полученных из отходов текстолита и древесностружечных плит

Анализ изотерм адсорбции по бензолу и толуолу показал, что все исследуемые образцы обладают достаточно высокой сорбционной емкостью для использования их в практике очистки сточных вод. Наибольшую сорбционную активность проявляет сорбент – УС-Т-КОН.

Более подробно результаты по применению УС в очистке сточных вод представлены в статье [101].

Полученные образцы сорбентов могут применяться для очистки сточных вод в режиме углевания (статическая сорбция) и в фильтрах с неподвижным слоем загрузки (динамический режим).

При использовании сорбентов в фильтрах процесс проводится в многоцикловом режиме: сорбция – десорбция – сорбция. При этом выбор десорбента будет определяться химическими свойствами, температурой кипения адсорбированных веществ. В качестве десорбента могут быть использованы горячая вода, пар, острый пар.

При полном исчерпании сорбционной емкости сорбент может быть регенерирован термическими методами. УС, полученные термохимической утилизацией отходов, в связи с их невысокой ценой и достаточной теплотворной способностью могут быть использованы как топливо.

#### **4.2. Исследование бактерицидных свойств углеродных сорбентов, полученных термокаталитическим пиролизом отходов, содержащих фенолформальдегидные смолы**

Адсорбционные технологии находят применение для глубокой доочистки биологически очищенных сточных вод [110]. При их очистке на активной поверхности УС протекает адсорбция микроорганизмов и формируется биопленка, что сопровождается увеличением сопротивления фильтрующего слоя, снижением производительности и ресурса фильтра. В этой связи в последнее время усилился интерес к получению сорбционных материалов, обладающих бактерицидными свойствами.

На ООО «ЛУКОЙЛ – Пермнефтеоргсинтез» сточные воды перед сбросом в водоем подвергаются дополнительной сорбционной очистке на АУ марок КАУ и АГ-3 и одной из основных проблем, приводящей к снижению эффективности работы фильтров с неподвижным слоем сорбента, является их биообрастание и повышение гидравлического сопротивления.

Известно, что ионы меди, никеля, кобальта и др. обладают ингибирующим действием на микроорганизмы и, соответственно, могут проявлять бактерицидную способность. Предполагалось, что сорбенты, полученные термокаталитическим способом и содержащие в структуре соединений меди или никеля, будут обладать бактерицидными свойствами. Для оценки бактерицидных свойств образцов сорбентов - УС-ДП-Cu, УС-ДП-Ni проведены экспериментальные исследования по очистке биологически активной воды в динамических условиях. Для сравнения свойств исследовался пиролизат УС-ДП -0.

Эксперимент проводили в адсорбционных колонках диаметром 10 -11 мм и высотой слоя УС от 250 мм, через которые со скоростью 2-3 м/час или 120-150 см<sup>3</sup>/час пропускали сточные воды. По окончании эксперимента сорбенты выгружали из сорбционной колонки и анализировали поверхность сорбента на стереомикроскопе «Olympus SZX 10». Результаты исследований поверхности УС приведены на рисунке 4.4.

Установлено, что на образцах УС, содержащих ионы металлов, не происходит биообрастание, т.е. они обладают бактерицидными свойствами. Установлено, что наибольшую бактерицидную способность проявляет образец УС, содержащий никель – УС-ДП-Ni.

Анализ представленных экспериментальных исследований позволил установить, что при утилизации полимерных композиционных отходов древесностружечных плит методом термокаталитического пиролиза возможно получение углеродных сорбентов, обладающих развитой пористой структурой, а также бактерицидными свойствами, сохраняющимися в течение длительного промежутка времени.





а) ДП-0

б) УС-ДП-Сu

в) УС-ДП-Ni

Рисунок 4.4 – Фотографии фрагментов поверхности углеродных сорбентов после очистки биологически активной воды (увеличение  $\times 10$ )

Сорбенты УС-ДП-Сu, и УС-ДП-Ni и могут быть рекомендованы для глубокой доочистки биологически очищенных сточных вод или для обеззараживания хозяйственно-бытовых сточных вод. Более подробно результаты исследований представлены в статье [108].

На основании проведенных исследований по применению полученных образцов сорбентов для очистки сточных вод нефтехимических производств установлено, что:

- образцы УС, полученные в результате термохимического пиролиза отходов ДСтП и текстолита проявляют высокую адсорбционную способность к извлечению из сточных вод ароматических соединений – бензола, толуола и фенола;
- образцы УС, полученные методом каталитического пиролиза отходов, содержащих ФФС, наряду с сорбционной активностью обладают бактерицидными свойствами и могут быть эффективно использованы для доочистки биологически очищенных сточных вод.

## **ГЛАВА 5. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ УТИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛЫ. ТЕХНИКО-ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ**

### **5.1. Технические решения по термохимической утилизации отходов текстолита и древесностружечных плит с получением углеродных сорбентов**

Анализ результатов экспериментальных исследований по термической утилизации полимерных отходов, содержащих ФФС, проведенных в лабораторных и опытно-промышленных условиях, были предложены технические решения по получению углеродных сорбентов.

Технологический процесс проведения термохимической утилизации отходов текстолита или древесностружечных плит в присутствии КОН с получением УС состоит из нескольких этапов:

1. Диспергирование отходов текстолита.
2. Смешивание отходов и КОН в заданных пропорциях.
3. Термохимическая утилизация в присутствии КОН.
4. Охлаждение.
5. Промывка водой.
6. Сушка УС.
7. Упаковка УС.

Операционная модель термохимической утилизации отходов текстолита и ДСтП приведена на рисунке 5.1.

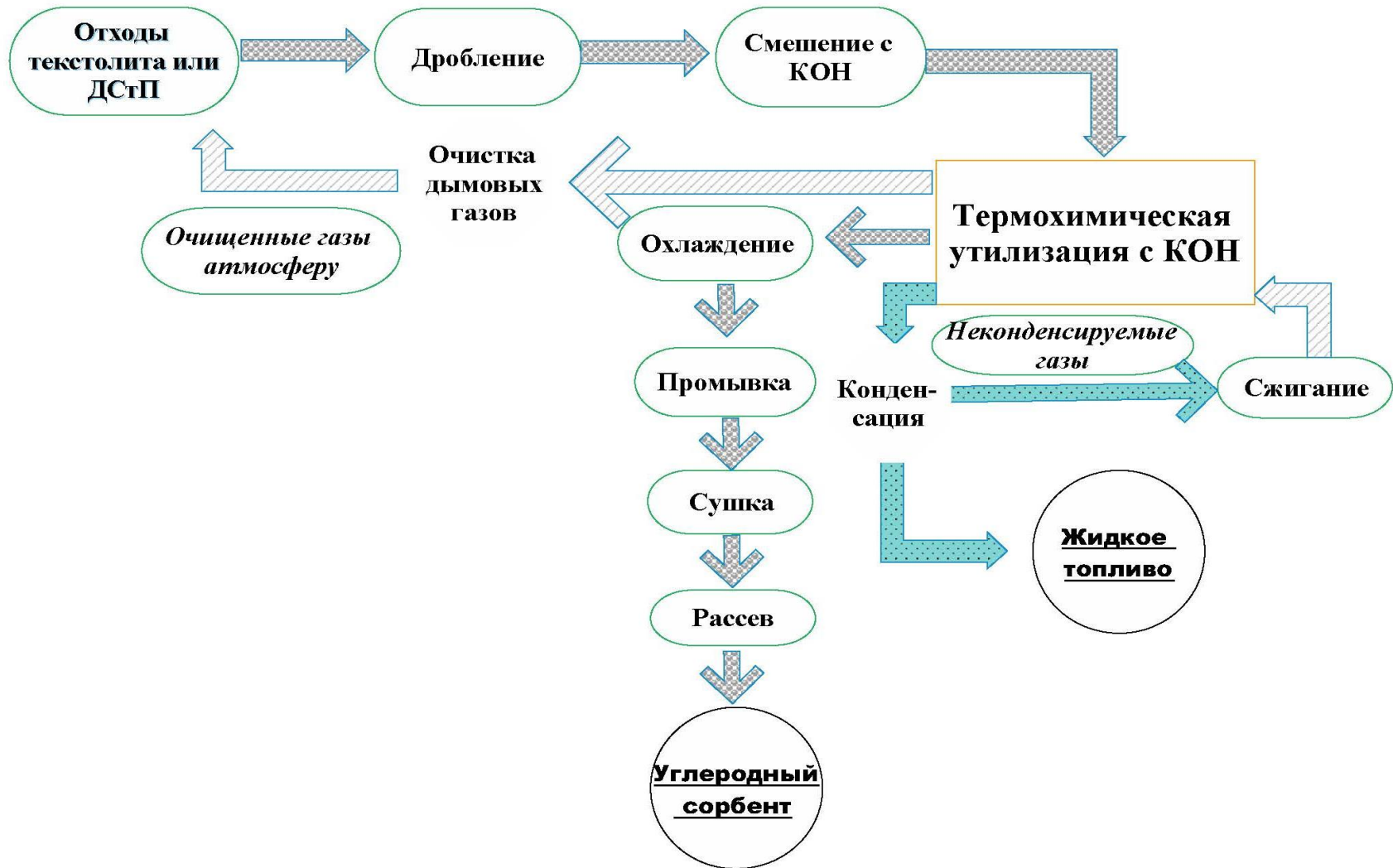


Рисунок 5.1 – Операционная модель получения углеродных сорбентов из отходов текстолита и древесностружечных плит в присутствии КОН

Измельченные отходы собираются в емкость, куда в заданных пропорциях отходы смешиваются с КОН, затем смесь загружают в барабанную вращающуюся печь ретортного типа.

Пиролиз подготовленных отходов осуществляется при температуре 600°C, со скоростью нагрева 10–12 град/мин и последующей выдержкой в течение 30 мин. Образующиеся в процессе деструкции пиролизные газы подаются в конденсатор для выделения из них жидкой топливной фракции, а неконденсируемую часть – в топочную камеру для дожигания и подачи в ретортную печь для поддержания требуемой температуры печи пиролиза. Дымовые газы перед выбросом в атмосферу поступают на очистку от пыли в циклон, затем для извлечения диоксида углерода – в абсорбер, в который подается водная суспензия, содержащая гидроксид кальция.

Полученный углеродный материал охлаждают, промывают водой и сушат в конвективной многосекционной сушилке. Полученный продукт отсеивают от мелкой фракции и упаковывают.

Проведен расчет материального баланса процесса термохимической утилизации 1 т текстолита. Массовое соотношение отход полимера : КОН составляет 1:1. Расчет проводился на основании данных, полученных в экспериментальных исследованиях. Материальный баланс представлен в таблице 5.1

Таблица 5.1 – Материальный баланс процесса получения УС-Т-КОН (1:1)

Приход			Расход		
Стадия	масса, кг	%	Стадия	масса, кг	%
1. Диспергирование отходов на дробилках	1000	100	1. Диспергирование отходов на дробилках - целевая фракция 5-10 мм - фракция менее 3 мм - пыль	900 90 10	900 9 1
<b>Итого</b>	<b>1000</b>	<b>100</b>	<b>Итого</b>	<b>1000</b>	<b>100</b>
2. Смешивание отхода и реагента: - отходы текстолита - КОН	900 900		2. Смешивание отхода и реагента: - смесь отходов и КОН		

Продолжение таблицы 5.1

Приход			Расход		
Итого	1800	100	Итого	1800	100
3. Термохимический пиролиз	1800	100	3. Термохимический пиролиз - пиролизат - газы термохимической деструкции - пыль	1100 610 90	61,1 33,9 5,0
<b>Итого</b>	<b>1800</b>	<b>100</b>	<b>Итого</b>	<b>1800</b>	<b>100</b>
4.1.Промывка водой - пиролизат - вода	1100 2000	35,5 64,5	4.1. Промывка водой - отмытый углеродный сорбент - промывная вода	540 2560	17,4 82,6
<b>Итого</b>	<b>3100</b>	<b>100</b>	<b>Итого</b>	<b>3100</b>	<b>100</b>
5.1.Сушка углеродного сорбента	540	100	5.1. Сушка углеродного сорбента - углеродный сорбент - пары воды - пыль	335 195 10	62 36,1 1,8
<b>Итого</b>	<b>540</b>	<b>100</b>	<b>Итого</b>	<b>540</b>	<b>100</b>

Установлено, что при переработке 1 т отходов текстолита образуется 335 кг УС-Т-КОН.

## **5.2. Технические решения по утилизации отходов, термокаталитическим пиролизом**

Технические решения разработаны на базе полученных результатов лабораторных исследований. Операционная модель проведения термокаталитической утилизации отходов текстолита и ДСтП с получением продуктов экологического назначения: углеродных сорбентов, жидкого топлива, карбоната кальция представлена на рисунке 5.2.

Измельченные отходы подаются в реактор, куда в заданных пропорциях поступают растворы реагентов (соли меди или никеля). Импрегнированные отходы далее поступают в барабанную ретортную печь пиролиза 4.

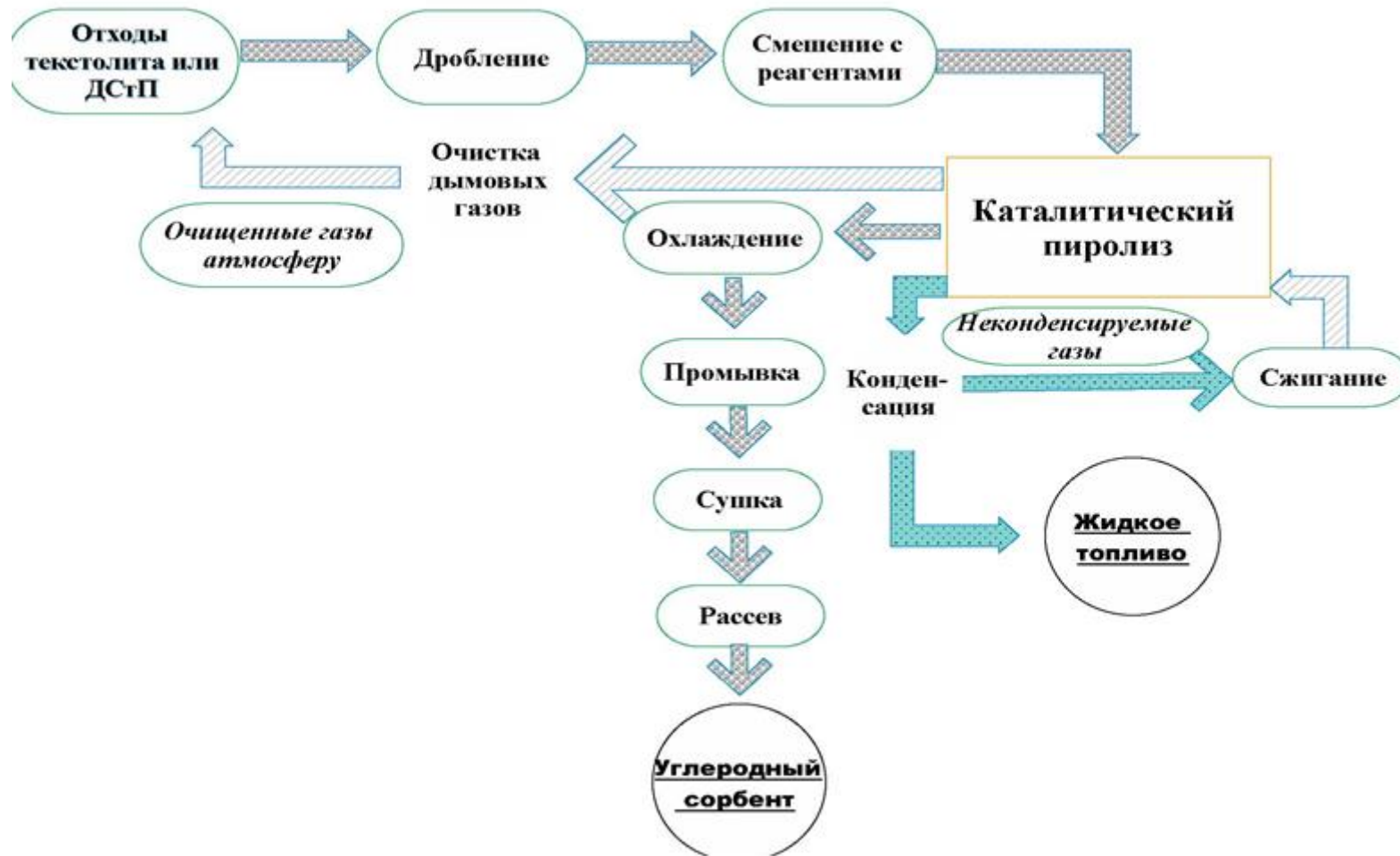


Рисунок 5.2 – Операционная модель утилизации отходов, содержащих фенолформальдегидные смолы, методом каталитического пиролиза

Пиролиз отходов, импрегнированных катализаторами, проводят при температуре 600-700°C, со скоростью нагрева 10–12 град/мин и последующей выдержкой при конечном значении температуры в течение 30 мин. Образующиеся в процессе термокаталитической деструкции пиролизные газы подаются в топочную камеру для сжигания, а затем в печь пиролиза для поддержания необходимой температуры, т.е. процесс утилизации протекает в автотермическом режиме. Дымовые газы, выходящие из печи, перед выбросом в атмосферу подвергаются очистке от пыли в циклоне и для обезвреживания кислых газов (диоксид углерода, диоксид серы или хлороводород) поступают в абсорбер, в который подается водная суспензия, содержащая гидроксид кальция.

Хлороводород будет улавливаться абсорбентом с получением растворимого хлорида кальция, при абсорбции сернистого газа и диоксида углерода будут образовываться малорастворимые соединения – карбонат и сульфат кальция.

Образованный УС охлаждают, промывают водой и сушат в конвективной многосекционной или барабанной сушилке при температуре не выше 120 °С. Для поддержания температуры в сушилке также могут быть использованы часть горячих дымовых газов. Полученную партию сорбентов просеивают на вибросите, пыль размещают в бункере, целевая фракция поступает на упаковку и дальнейшую отгрузку.

### **5.3. Технико-экономическая и экологическая оценка технических решений по утилизации отходов, содержащих фенолформальдегидные смолы, с получением углеродных сорбентов**

На основании разработанных технических решений выполнен приближенный расчет технико-экономических показателей производства углеродных сорбентов, полученных методом термохимической утилизации в присутствии КОН.

Затраты, включенные в себестоимость готовой продукции подразделяются на 3 вида:

- материальные затраты;
- затраты на перечисление средств в фонд оплаты труда (ФОТ) и социальные нужды;
- амортизация основных фондов.

На технологической линии производства углеродных сорбентов плановое время работы основного технологического оборудования составляет 247 дней, смена по 12 часов. Расчет заработной платы труда представлен в таблице 5.2.

В себестоимость входят амортизационные расходы и затраты на текущий ремонт. Смета стоимости основных фондов по видам отчислений на амортизацию приводится в таблице 5.3.

Таблица 5.2 – Расчет фонда заработной платы основных рабочих

Профессия	Количество работающих	Разряд	Средне-месячный ФОТ, тыс. руб/чел	Годовой ФОТ, тыс. руб.	Годовой ФОТ, тыс. руб., в.т.ч. ЕСН
Основные рабочие					
Аппаратчик пиролизной установки	2	5	40	960	1171,2
Мастер участка	2	4	35	840	1024,8
Упаковщик	2	4	20	480	585,6
Вспомогательные рабочие					
1 Электрик	1	2	25	600	732
2 Слесарь	1	4	20	480	585,6
3.Дежурный	2	–	20	480	585,6
Прочие сотрудники	3	–	15	540	658,8
<b>Итого</b>	<b>14</b>		<b>155</b>	<b>4380</b>	<b>5343,6</b>



Таблица 5.3 – Расчет стоимости основного оборудования для  
производства сорбентов

Оборудование	Кол-во	Цена, тыс. руб. (без НДС)
Дробилка	1	40
Ленточный конвейер	3	690
Вибросито	2	3500
Ороситель	1	20
Пиролизная печь	1	5051
Топка для дожига пиролизных газов	2	780
Горелка	1	5000
Насос водоструйный	2	23000
Сушилка	1	3200
Абсорбер	1	7800
Прочее	Не норм.	500,0
<b>Итого</b>	<b>15</b>	<b>23881</b>

При вычислении себестоимости продукции учитываются расходы на содержание и эксплуатацию оборудования, производственные текущие расходы. Укрупненные расчеты приведены в таблицах 5.4 и 5.5.

Таблица 5.4 – Расчет капитальных затрат

Виды капитальных вложений	Тыс. руб	% от общих капитальных затрат
Стоимость оборудования	23881	45,1
Транспортные расходы	3521	6,7
Стоимость вспомогательного и измерительного оборудования	5200	9,8
Монтажные работы	7305	13,8
Аренда зданий	5000	9,5
Прочие расходы	8000	15,1
<b>Итого</b>	<b>52907</b>	<b>100</b>

Таблица 5.5 – Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования, показатели, смета цеховых расходов

<b>Расходы на эксплуатацию и содержание оборудования</b>	<b>Тыс. руб.</b>
Амортизация оборудования	6348,8
Эксплуатация и текущий ремонт оборудования	4500
Услуги по ремонту сторонних организаций	7300,5
Прочие расходы	3000
Цеховые расходы	8000,6
<b>Итого</b>	<b>29149,9</b>

Таблица 5.6 – Себестоимость термохимической утилизации отходов текстолита с получением УС-Т-КОН

<b>Наименование</b>	<b>Единицы измерения</b>	<b>Значение</b>
Среднегодовые затраты на получение УС-Т-КОН	Тыс. руб/год	54842
Среднегодовое количество утилизируемых отходов текстолита	т/год	4000
Себестоимость утилизации	руб/т	13710,5

Проведенные ориентировочные расчеты технико-экономических показателей разработанной технологии термохимической утилизации отходов текстолита, с получением углеродных сорбентов на примере УС-Т-КОН, показали, что себестоимость составляет 13710,5 руб/т (13,7 руб/кг) при инвестиционных издержках 54842 тыс. руб./год.

Для оценки экологической эффективности разработанных технологий проведен расчет предотвращенного экологического ущерба в результате

утилизации отходов ДСтП согласно методике исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды» [111].

### Исходные данные

Площадь участка на полигоне, отведенного под размещение отходов ДСтП составляет 400 м<sup>2</sup>

Масса отходов ДСтП – 20 тонн.

Предотвращенный экологический ущерб земельным ресурсам рассчитывается по формуле 5.1.

$$УЩ_{отх} = \sum(M_i * T_{отх}) * K_{исп} \quad (5.1)$$

УЩ<sub>отх</sub> – размер вреда;

M<sub>i</sub> – масса отхода с одинаковым классом опасности (тонна);

K<sub>исп</sub> – показатель, определяющий категорию земель и вид разрешенного использования;

T<sub>отх</sub> – такса для исчисления вреда размера вреда, причиненного почвам.

$$T_{отх} = 5000 \text{ руб/тонна}$$

$$K_{исп} = 1,5 \text{ (земли лесного фонда)}$$

Предотвращенный экологический ущерб составит:

$$УЩ_{отх} = 20 * 5000 * 1,5 = 150\ 000 \text{ руб.}$$

Таким образом, предотвращенный экологический ущерб составил 150 000 тыс. руб.

## **ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5**

Представлены технические решения по термохимической и термокаталитической утилизации отходов текстолита и ДСтП с получением УС.

Проведен расчет материального баланса на примере термохимической утилизации отходов текстолита. Установлено, что при термохимической переработке 1 т отходов текстолита образуется 335 кг УС-Т-КОН.

Проведенные ориентировочные расчеты технико-экономических показателей разработанной технологии на примере термохимической утилизации отходов текстолита в присутствии КОН, показали, что себестоимость УС составляет 13710,5 руб/т (13,7 руб/кг) при инвестиционных издержках 54842 тыс. руб./год.

Термическая утилизация отходов, содержащих ФФС, позволит значительно снизить экологический ущерб окружающей среде, так при утилизации 20 тонн отходов ДСтП предотвращенный экологический ущерб составил 150 000 тыс. руб.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведенный обзор научно-технической информации по способам и технологиям утилизации полимерных отходов позволил обосновать выбор метода утилизации полимерных отходов, содержащих фенолформальдегидные смолы – термическая пиролизическая 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, темп 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 активации пиролизованных отходов гидроксидом калия позволяет получить однородномикропористый сорбент.

3. Установлены возможность получения УС из отходов текстолита и ДСтП методом термохимического пиролиза в присутствии КОН и 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). 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 СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

ФФС – фенолформальдегидные смолы

КФС – карбамидоформальдегидные смолы

ММС – меламиноформальдегидные смолы

ДВП – древесноволокнистые плиты

ДСтП – древесностружечные плиты

АУ – активированный уголь

УС – углеродный сорбент

ТКО – твердые коммунальные отходы

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ТГ – кривая зависимости убыли массы от температуры

ГАУ – гранулированный активный уголь

ДАУ – дробленый активный уголь

ПАУ – порошкообразный активный уголь

ТОЗМ – теория объемного заполнения микропор

БЭТ – теория полимолекулярной адсорбции (метод БЭТ)

ДР – уравнение Дубинина-Радушкевича

ОУ – осветляющий уголь

ПВД – пламенно-ионизационный детектор

ФОТ – фонд оплаты труда

ППС – параметры пористой структуры

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Крыжановский, В.К. Производство изделий из полимерных материалов [Текст] : учеб. пособие / В.К. Крыжановский, М.Л. Кербер, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко. – СПб.: Профессия, 2004. – 464 с.
2. Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы. Свойства. Структура. Технологии [Текст] : учеб. пособие / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин, Ю.А. Горбаткина и др.; под ред. А.А. Берлина. – 3-е испр. изд. – СПб.: ЦОП Профессия, 2011. – 560 с.
3. Леонович, А.А. Технология древесных плит [Текст] : учеб. пособие / А.А. Леонович. – 2-е изд., испр. и доп. – СПб.: Лань, 2019. – 180 с.
4. Бельчинская, Л.И. Влияние нанонаполнителей клеевой композиции на обеспечение экологической безопасности фанеры [Текст] / Л.И. Бельчинская, М.В. Анисимов // Научный вестник Воронежского гос. архитектурно-строительного ун-та. Сер. Строительство и архитектура. – 2012. – № 1 (25). – С. 140-147.
5. Афанасьев, С.В. Производство и потребление КФК в России [Текст]. Ч. 2 / С.В. Афанасьев, Л.В. Лисовская, А.А. Триполицын // Дерево. ги. – 2007. – №1 (40). – С. 102–103.
6. Шкуро, А.Е. Технологии получения и переработки полимерных композиционных материалов [Текст] : учеб. пособие / А.Е. Шкуро, О.Ф. Шишлов, А.В. Савиновских. – Екатеринбург: УГЛТУ, 2020. – 156 с.
7. Волынский, В.Н. Технология клееных материалов [Текст] : учебно-справочное пособие / В.Н. Волынский. – 3-е изд., стер. – СПб.: Лань, 2020. – 320 с.
8. Кулик, В.И. Технология композитов на основе термореактивных полимерных связующих [Текст] : учеб. пособие / В.И. Кулик, А.С. Нилов. – БГТУ «Военмех» им. Д.Ф. Устинова, 2019. – 134 с.



9. Соколов, Л.И. Отходы производства и потребления. Размещение и переработка [Текст]: учеб. пособие / Л.И. Соколов. – Вологда: ВоГУ, 2014. – 123 с.
10. Ротарь, О.В. Экологическая опасность производства отходов древесностружечных плит [Текст] / О.В. Ротарь, А.А. Искрижицкий // Альманах современной науки и образования. – 2009. – № 11-1. – С. 165–167.
11. Бузинов, Р.В. Социально-гигиенический мониторинг в Архангельской области: достижения и перспективы: монография / Р.В. Бузинов, Т.Н. Зайцева, Н.К. Лазарева, А.Б. Гудков – Архангельск: СГМУ, 2005. – 260 с.
12. Губернский, Ю.Д. Гигиенические аспекты сенсбилизации человека при воздействии биологических факторов жилой среды [Текст] / Ю.Д. Губернский, В.Д. Иванов, О.В. Высоцкая // Гигиена и санитария – 2005. – № 5. – С. 13-19.
13. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. – М.: 2021.
14. Зайцева, Н.В. Определение альдегидов в биологических средах методом ВЭЖХ [Текст] / Н.В. Зайцева, Т.С. Уланова, Т.С. Карнажицкая, А.М. Сыпачева // Гигиена и санитария – 2002. – № 2. – С. 77-79.
15. Разиньков, Е.М. Миграция формальдегида из древесностружечных плит [Текст] / Е.М. Разиньков // Лесотехнический журнал – 2013. – №4. – С. 117–125.
16. Разиньков, Е.М. Выделение формальдегида из древесностружечных плит и один из способов его снижения [Текст] / Е.М. Разиньков // «Древесные плиты и фанера: теория и практика» материалы XXIV Всеросс. науч.-практическая конф. Санкт-Петербургский гос. лесотехнический ун-т им. С.М. Кирова. – СПб., 2021. – С. 38–42.
17. ГОСТ 20907 – 2016. Смолы фенолоформальдегидные жидкие. – М., 2017.

18. Разиньков, Е.М. Общая математическая модель процесса выделения формальдегида из древесностружечных плит [Текст] / Е.М. Разиньков // Тезисы докл. науч.-техн. конф. – Воронеж, 1990. – С. 44.
19. Торлова, А.С. Технологии производства композиций на основе фенолформальдегидных смол [Текст] / А.С. Торлова, И.А. Виткалова, Е.С. Пикалов // Научное обозрение. Технические науки. – 2017. – № 2. – С. 96–114.
20. Ла Мантия, Ф. Вторичная переработка пластмасс [Текст]. / Ф. Ла Мантия – СПб.: Профессия, 2007. – 400 с.
21. Шварц, О. Переработка пластмасс [Текст] / О. Шварц, Ф.-В. Эбелинг– СПб.: Профессия, 2005. – 320 с.
22. Назаров П.А. Проблемы утилизации твердых бытовых отходов / П.А. Назаров, Л.А. Зверева [Текст] // Сборник научных трудов института энергетики и природопользования. – Брянск: Изд-во Брянский ГАУ, 2021. – С. 98–102.
23. Butler, E. A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. E. Butler, G. Devlin, D. Meier, K. McDonnell, [Электронный ресурс]. – 2011. – Vol. 15(8). – P. 4171–4186. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1039/C1CS15124J> 11. (дата обращения: 07.02.2021).
24. Гречко, А.В. Современные методы термической переработки твердых бытовых отходов [Текст] / А.В. Гречко // Пром. энергетика. – 2006. – №9. – С. 48–50.
25. Тугов, А.Н. К вопросу об утилизации отходов в мегаполисах [Текст] / А.Н. Тугов, В.Ф. Москвичев // Твердые бытовые отходы. – 2013. – № 4. – С. 14-18.
26. Соколов, Л.И. Сбор и переработка твердых коммунальных отходов: монография / Л.И. Соколов, С.М. Кибардина, С. Фламме, П. Хазенкамп. – Вологда: Изд-во Инфра-Инженерия– 2018. – 178 с.

27. Miandad, R. Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review. [Электронный ресурс] / R. Miandad, M.A. Barakat, A.S. Aburiazaiza, M. Rehan, A.S. Nizami // Process Saf. Environ. Prot. – 2016. – Vol. 102 – pp. 822-838, – Режим доступа: <https://doi:10.1016/j.psep.2016.06.022>. (дата обращения: 21.05.2021).
28. Porshnov, D. Thermal decomposition study of major refuse derived fuel components [Электронный ресурс] / D. Porshnov, V. Ozols, L. Ansone Bertina, J. Burlakovs, M. Klavins // Energy Procedia. – 2018. – Vol. 147. pp. 48-53, – Режим доступа: <https://doi:10.1016/j.egypro.2018.07.032>. (дата обращения: 08.05.2021).
29. Paolos, R. Waste Refinery: The Valorization of Waste Plastics and End-of-Life Tires in Refinery Units [Электронный ресурс] / R. Paolos, A. Gutierrez, F.J. Vela, M. Olazar, J. M. Arandes, J. Bilbao // Energy & Fuels. – 2021. – Vol. 35(5). – Режим доступа: <https://DOI:10.1021/acs.energyfuels.0c03918>
30. Miller, S.J. Production of Premium Oil Products from Waste Plastic by Pyrolysis and Hydroprocessing [Электронный ресурс]. / Miller S.J., Shah N., Huffman G.P. // Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics on. – 2006. – p. 345, – Режим доступа: <https://DOI:10.1002/0470021543.ch13>. (дата обращения: 08.05.2021)
31. Sassykova, L.R. Chemical and Biochemical Engineering Quarterly [Электронный ресурс] / L.R. Sassykova. – 31(4) – 2017. – Режим доступа: <https://DOI:10.15255/cabeq.2016.959> (дата обращения: 10.03.2021).
32. Мадорский, С. Термическое разложение органических полимеров [Текст] / С. Мадорский – М.: Из-во «Мир», 1967. – 328 с.
33. Сазанов, Ю.Н. Карбонизация полимеров. / Ю.Н. Сазанов, А.В. Грибанов. – Санкт-Петербург: Изд-во НОТ, 2013. – 296 с.
34. Ma, C. Pyrolysis-catalytic upgrading of brominated high impact polystyrene over Fe and Ni modified catalysts: Influence of HZSM-5 and MCM-41 catalysts [Электронный ресурс] / C. Ma, J. Yu, Q. Yan, Z. Song, K. Wang, B. Wang, L. Sun // Polym. Degrad. Stab. – 2017. – Vol. 146. – P.1–12. – Режим доступа: (дата обращения: 15.04.2021).

35. Hall, W.J. Removal of organobromine compounds from the pyrolysis oils of flame retarded plastics using zeolite catalysts [Электронный ресурс] / W.J. Hall, P.T. Williams // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.– 2008. – Vol. 81. – P. 139–147. – Режим доступа: [https://www.researchgate.net/publication/33039632\\_Removal\\_of\\_organobromine\\_compounds\\_from\\_the\\_pyrolysis\\_oils\\_of\\_flame\\_retarded\\_plastics\\_using\\_zeolite\\_catalysts](https://www.researchgate.net/publication/33039632_Removal_of_organobromine_compounds_from_the_pyrolysis_oils_of_flame_retarded_plastics_using_zeolite_catalysts) (дата обращения: 17.03.2021).
36. Sharuddin, S.D.A., Abnisa F., Daud W.M.A.W., Aroua M.K. A review on pyrolysis of plastic wastes. Energy Convers. Manag [Электронный ресурс] / S.D.A. Sharuddin, F. Abnisa, W.M.A.W. Daud, M.K. Aroua – 2016. – Vol. 115. P. 308–326. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037> (дата обращения: 13.04.2021).
37. Ковалева, Н.Ю. Пиролиз пластиковых отходов. Обзор [Текст] / Н.Ю. Ковалева, Е.Г. Раевская, А.В. Рощин // Утилизация и биодegradация отходов. – 2020. – Т.4, № 1. – С. 48–79.
38. Hwang, E.Y., Kim, J.R., Choi, J.K., Woo, H.C. Performance of acid treated natural zeolites in catalytic degradation of polypropylene [Электронный ресурс] / Hwang, E.Y., Kim, Choi J.R., J.K., H.C. Woo, & D.W. Park,. Journal of Analytical Application and Pyrolysis – 2002. Vol. – 62(2). P. 351 - 364. Режим доступа: [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(01\)00134-6](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00134-6).
39. Тёмкин, О.Н. Промышленный катализ и экологически безопасные технологии / О.Н. Тёмкин // Соросовский образовательный журнал. Химия. – 1996. – №10. – С. 42–47.
40. Систер, В.Г. Каталитический пиролиз полимерных смесей [Электронный ресурс] / В.Г. Систер, Ю.В. Луговой, Ю.Ю. Косивцов, Э.М. Сульман, Е.М. Иванникова // Журнал физической химии. – 2011. – Т 85 – № 6, – с. 1192–1194. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=16455840>.
41. Чичкань, А.С. Метод каталитического разложения лёгких углеводов на катализаторе Ni-Cu-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для создания технологии утилизации

попутных нефтяных газов / А.С. Чичкань, В.В. Чесноков // Кинетика и катализ. – 2015. – Т. 56. – № 3. – С. 377–381.

42. Баширов, Р.Ф. Разработка и оптимизация процесса пиролиза углеводородного сырья на отработанном цеолитсодержащем катализаторе: дисс....канд. техн. наук: 02.00.13 / Рустем Фаритович. Баширов – Уфа, 2002. – 183 с.
43. Цадкин, М.А. Каталитический пиролиз углеводородов на хлоридах щелочноземельных металлов [Текст] / М.А. Цадкин, С.В. Колесов, Ф.Х. Кудашёва, Р.Н. Гимаев // Изв. вузов. Химия и химическая технол. – 2003. – № 8. – С. 120–122.
44. Васильева Н.А. Механизм действия гетерогенных катализаторов в радикально-цепном процессе пиролиза углеводородов [Текст] / Н.А. Васильева, Р.А. Буянов // Кинетика и катализ. – 1993. – Т. 34. – № 5. – С. 835–842.
45. Miskolczi, N. Fuels by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor [Электронный ресурс] / N. Miskolczi, A. Angyal, L. Bartha, I. Valkai. // Fuel Process Technol. – 90. – 2009. – 1032–1040. – Режим доступа: [https://www.researchgate.net/publication/223459272\\_Fuels\\_by\\_pyrolysis\\_of\\_waste\\_plastics\\_from\\_agricultural\\_and\\_packaging\\_sectors\\_in\\_a\\_pilot\\_scale\\_reactor](https://www.researchgate.net/publication/223459272_Fuels_by_pyrolysis_of_waste_plastics_from_agricultural_and_packaging_sectors_in_a_pilot_scale_reactor).
46. Bhagat, S.P. Catalytic co-pyrolysis of Pterospermumacrerifolium and plastic waste. – [Электронный ресурс] / S.P. Bhagat, P. Gera, A.Bhavanam – 2017. – Vol. 20(2). – P. 1923-1933. – Режим доступа: <https://doi:10.1007/s10163-017-0696-z>. (дата обращения: 25.02.2021).
47. Rehan, M. Effect of zeolite catalysts on pyrolysis liquid oil [Электронный ресурс] / M. Rehan, R. Miandad, M.A. Barakat, I. M. I. Ismail, T. Almeelbi, J. Gardy, et al. – 2017. – Vol.119. – P. 162-175. – Режим доступа: <https://doi:10.1016/j.ibiod.2016.11.015>. (дата обращения: 01.03.2021).

48. Дубинин, М.М. Современное состояние вопроса об удельной поверхности адсорбентов [Текст] / М.М. Дубинин // Адсорбенты, их получение, свойства и применение: Труды V Всесоюзн. совещ. по адсорбентам. – Л.: Химия. – 1985. – С. 42–46.
49. Дубинин, М.М. Адсорбция паров воды и микропористые структуры углеродных адсорбентов [Текст] / М.М. Дубинин // Известия АН СССР, сер. хим. – 1981. – С. 9–23.
50. Wang, B. Preparation and Characterization of Microporous Activated Carbon from Raw Anthracite [Электронный ресурс] / B. Wang // Materials Science Forum. – 2015. – Vol. 814. – P. 292–297. – Режим доступа: [https://www.researchgate.net/publication/276904204\\_Preparation\\_and\\_Characterization\\_of\\_Microporous\\_Activated\\_Carbon\\_from\\_Raw\\_Anthracite](https://www.researchgate.net/publication/276904204_Preparation_and_Characterization_of_Microporous_Activated_Carbon_from_Raw_Anthracite) (дата обращения: 05.03.2021).
51. Vyamba-Ochir N. Highly porous activated carbons prepared from carbon rich Mongolian anthracite by direct NaOH activation [Электронный ресурс] / N. Vyamba-Ochir, W.G. Shim, M.S. H. Moon // Applied Surface Science. – 2016. – Vol. 379. – P. 331–337. – Режим доступа: [https://www.researchgate.net/publication/301318519\\_Highly\\_Porous\\_Activated\\_Carbons\\_Prepared\\_from\\_Carbon\\_Rich\\_Mongolian\\_Anthracite\\_by\\_Direct\\_NaOH\\_Activation](https://www.researchgate.net/publication/301318519_Highly_Porous_Activated_Carbons_Prepared_from_Carbon_Rich_Mongolian_Anthracite_by_Direct_NaOH_Activation) (дата обращения: 15.01.2021).
52. Сыч, Н.В. Пористая структура активных углей, полученных из отходов полиэтилентерефталата, предварительно импрегнированных соединениями серы [Электронный ресурс] / Н.В. Сыч // Журнал прикладной химии – 2008. – №6. – С. 1009–1013. – Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=11627136> (дата обращения: 20.12.2020).
53. Кинле, Х. Активные угли и их промышленное применение [Текст] / Кинле Х., Бадер Э. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
54. Вартапетян, Р.Ш. Механизм адсорбции молекул воды на углеродных адсорбентах. [Электронный ресурс] / Р.Ш. Вартапетян, А.М. Волощук. // Успехи химии – 1995. – Т. 64, № 11. – С 1055–1072. Режим доступа:

[https://www.uspkhim.ru/php/paper\\_rus.phtml?journal\\_id=rc&paper\\_id=189](https://www.uspkhim.ru/php/paper_rus.phtml?journal_id=rc&paper_id=189)

(дата обращения: 14.08.2021).

55. Тамаркина, Ю.В. Нанопористая структура адсорбентов, полученных щелочной активацией ископаемых углей разной степени метаморфизма [Электронный ресурс] / Ю.В. Тамаркина, В.А. Кучеренко, Т.Г. Шендрик // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2012. – Т. 3, № 3. – С. 300–306. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=22003607>.
56. Будзуляк, И.М. Адсорбционные свойства пористых углеродных материалов, полученных методом химической активации [Текст] / И.М. Будзуляк, В.М. Ващинский, Б.И. Рачий // Физическая инженерия поверхности. – 2015. – Т. 13. – № 1. – С. 84–90.
57. Стрелко, В.В. Формирование пористой структуры при активировании термохимически обработанного антрацита [Текст] / В.В. Стрелко, Н.В. Герасименко, Н.Т. Картель, Т.И. Миронюк // Химия тверд. топлива, 2003. – № 1. – С. 77–82.
58. Кучеренко, В.А., Термолиз импрегнированного щелочами бурого угля [Текст] / В.А. Кучеренко, В.А. Сапунов, Т.И. Зубова, В.С. Чуприна, А.В. Зайковский // Химия тверд. топлива, 1992. – №4. – С. 96–101.
59. Бажин, Н.М. Термодинамика для химиков. Учебник [Текст] / Н.М. Бажин, В.Н. Пармон. – М – СПб.: Лань, – 2019. – 612 с.
60. Lillo-Rodenas, M.A. About reactions occurring during chemical activation with hydroxides / M.A. Lillo-Rodenas, J. Juan-Juan, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano // Carbon, 2004. – V. 42. – № 7. – P. 1371–1375.
61. Белецкая, М.Г. Формирование адсорбционных свойств нанопористых материалов методом термохимической активации. [Текст] / М.Г. Белецкая, Н.И. Богданович // Химия растительного сырья – 2013 – № 3. С. 77–82.
62. Белецкая, М.Г. Использование гидролизного лигнина в качестве сырья синтеза нанопористых углеродных материалов [Текст] / М.Г. Белецкая, Н.И. Богданович // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2012 – Т.14, №4 (5). – С. 1399–1402.

63. Kim, B.-J. [Электронный ресурс] Green Synthesis of Silica and Silicon Nanoparticles and Their Biomedical and Catalytic Applications. B.-J. Kim, L. Young-Seak, P. Soo-Jin // J. Colloid Interface Sci. – 2007. – V. 306. – №2. – P. 454–458. – Режим доступа: [https://www.researchgate.net/publication/350818340\\_Green\\_Synthesis\\_of\\_Silica\\_and\\_Silicon\\_Nanoparticles\\_and\\_Their\\_Biomedical\\_and\\_Catalytic\\_Applications](https://www.researchgate.net/publication/350818340_Green_Synthesis_of_Silica_and_Silicon_Nanoparticles_and_Their_Biomedical_and_Catalytic_Applications) (дата обращения: 25.04.2021).
64. Мухин, В.М. Производство и применение углеродных адсорбентов: учеб. пособие [Текст] / В.М. Мухин, В.Н. Клушин. – М.: Российский химико-технологический университет им. М.В. Менделеева, 2012. – 308 с.
65. Цыганова, С.И. Формирование высокопористых углеродных материалов из древесины березы, модифицированной фосфорной кислотой и гидроксидом калия [Электронный ресурс] / Цыганова С.И., Королькова И.В. // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 3. – 2009. – Вып.2. – С. 275–281. Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/formirovanie-vysokoporistyh-uglerodnyh-materialov-iz-drevesiny-berezy-modifitsirovannoy-fosfornoj-kislotoy-i-gidroksidom-kaliya>.
66. Плаченков, Т.Г. Пористая структура и адсорбционные свойства углеродных адсорбентов из синтетических полимерных материалов [Текст] / Плаченков Т.Г., Севрюгов Л.Б. // Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. Часть 3: Сб. докл. 2-го Всесоюз. сов. – Пермь. – 1975. – С. 50–64.
67. Воронцов, Е.С. О механизме и кинетике топохимических реакций, протекающих с уменьшением объема твердых фаз [Текст] / Е.С. Воронцов // Успехи химии. – 1965. – Т. 34, № 11. – С. 2020–2038.
68. Mackay, D.M. The Influence of Pyrolysis Conditions on Yield and Microporosity of Signocellulosic Chars [Текст] / Mackay D.M., Roberts P.V. // Carbon. – 1982. – Vol. 20, № 2. – P. 95–104.
69. Bale, H. Small-angle X-ray scattering of the submicroscopic porosity of some low-rank Coals [Текст] / Bale H., Carlson M.L., Kalliat M., KwakCh. I.,



Schmidt P.W. // Chem Low-rank Coals Symp. 186 th Meet. Amer. Chem. Soc. Washington. – 1984. – P. 79–94.

70. Пат. Способ получения сорбента из органического сырья: патент: № 2396208 РФ / Жежера Н.И., Тямкин С.А., Перепеляков Д.А., заявл. 11.01.2009, опубл. 10.08.2010.
71. Пат. Способ получения активного дробленого угля: патент: № 2221745 РФ / Мухин В.М., Зубова И.Д., Зубова И.Н., Курилкин А.А. Великий Е.М. № 2002109540/15; заявл. 12.04.02; опубл. 20.01.04.
72. Способ получения активного угля: патент: № 2415808 РФ / Мухин В.М., Зубова И.Д., Зубова И.Н., Курилкин А.А. № 2009133964/05; заявл. 11.09.09; опубл. 10.04.11. Бюл. №10 – 6 с.
73. Лонг, В.К. Получение и изучение высокопористых активных углей из отходов органопластиков [Текст] / В.К.Лонг, Х.Т. Тхо, Ч.Т.Б. Нгок, А.В. Нистратов, В.Н. Клушин // Сборник статей научно-практической конференции с международным участием «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2019» – Севастополь, 2019. – С. 402–406.
74. Lian, F. Comparative study on composition, structure, and adsorption behavior of activated carbons derived from different synthetic waste polymers [Электронный ресурс] / F. Lian, B. Xing, L. Zhu // Journal of colloid and interface science. – 2011. – Vol. 360. P. 725–730. – Режим доступа: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21600582/> (дата обращения: 02.11.2020).
75. Parra, J.B. High value carbon materials from PET recycling [Электронный ресурс] / J.B. Parra, C.O. Ania, A. Arenillas // Applied surface science. – 2004. – Vol. 238. – P. 304–308. – Режим доступа: [https://www.researchgate.net/publication/232387317\\_High\\_value\\_carbon\\_materials\\_from\\_PET\\_recycling](https://www.researchgate.net/publication/232387317_High_value_carbon_materials_from_PET_recycling) (дата обращения: 05.04.2021).
76. Bratec, W. Characteristics of activated carbon prepared from waste pet by carbon dioxide activation [Электронный ресурс] / W. Bratec, A. Swiatkowski, M. Pakula, S. Biniac, M. Bystrzejewski, R. Szmigielski // Journal of analytical and applied pyrolysis. – 2013. – P. – 192–198. – Режим доступа:

[https://www.researchgate.net/publication/261529786\\_Characteristics\\_of\\_activated\\_carbon\\_prepared\\_from\\_waste\\_PET\\_by\\_carbon\\_dioxide\\_activation](https://www.researchgate.net/publication/261529786_Characteristics_of_activated_carbon_prepared_from_waste_PET_by_carbon_dioxide_activation) (дата обращения: 02.05.2021).

77. Вайсман Я.И. Анализ методов и технических решений по утилизации отходов потребления поликарбоната [Текст] / Я.И. Вайсман, И.С. Глушанкова, А.А. Сурков // Экология и промышленность России – 2013. – С. 36–41.
78. Шапранко, Д.С. Получение сорбентов из отработанных шин для очистки карьерных вод [Текст] / Д.С. Шапранко // Бурение и нефть №7-8, – 2019. – С. 75.
79. Гумеров, Д.Р. Переработка древесных отходов в адсорбенты [Текст] / Д.Р. Гумеров, И.Р. Каримов, М.А. Газизов, Д.Ф. Сулейманова, Р.Г. Сафин // Сборник научн. Трудов «Лесозэксплуатация и комплексное использование древесины». – Красноярск. – 2020 – С. 70–73.
80. Singh, R.K. Pyrolysis and catalytic cracking of municipal plastic waste for recovery of gasoline range hydrocarbons. [Электронный ресурс] / R.K. Singh. Rourkela // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2004. – Vol. 72(1), P. 97-102. – Режим доступа: [https://www.researchgate.net/publication/222989534\\_Pyrolysis\\_of\\_Municipal\\_Plastic\\_Wastes\\_for\\_Recovery\\_of\\_Gasoline-Range\\_Hydrocarbons](https://www.researchgate.net/publication/222989534_Pyrolysis_of_Municipal_Plastic_Wastes_for_Recovery_of_Gasoline-Range_Hydrocarbons) (дата обращения 04.12.2020).:
81. Ступин, А.Б. Влияние каталитических добавок на процесс получения углеродных сорбентов из отходов древесностружечных плит [Электронный ресурс] / Ступин А.Б., Манько К.И. // Вісник донецького національного університету, Сер. А: Природничі науки. – 2008. – №2. – С. 299–301. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=46182387> (дата обращения: 13.02.2021).
82. Ratnasari, D.K. Catalytic pyrolysis of waste plastics using staged catalysis for production of gasoline range hydrocarbon oils [Электронный ресурс] / D.K.

- Ratnasari, M.A. Nahil, P.T. Williams. – 2017. – Vol.124, P.631–637, Режим доступа: doi:10.1016/j.jaap.2016.12.027.
83. Iwanow, M. Activated carbon as catalyst support: precursors, preparation, modification and characterization [Электронный ресурс] / M. Iwanow, T. Gärtner, V. Sieber, B. König Beilstein // J. Org. Chem. – 2020. – Vol. 16. – P. 1188–1202. – Режим доступа: [https://www.researchgate.net/publication/341848310\\_Activated\\_carbon\\_as\\_catalyst\\_support\\_precursors\\_preparation\\_modification\\_and\\_characterization](https://www.researchgate.net/publication/341848310_Activated_carbon_as_catalyst_support_precursors_preparation_modification_and_characterization) (дата обращения: 15.02.2021).
84. Lopez, G. Steam activation of pyrolytic tyre char at different temperatures [Электронный ресурс] / G. Lopez, M. Olazar, M. Artetxe, M. Amutio, G. Elordi, J. Bilbao // J. Anal. Appl. Pyrol. – 2008. – Vol. 85. – P. 539–543. – Режим доступа: [https://www.researchgate.net/publication/233406875\\_Steam\\_activation\\_of\\_pyrolytic\\_tyre\\_char\\_at\\_different\\_temperatures](https://www.researchgate.net/publication/233406875_Steam_activation_of_pyrolytic_tyre_char_at_different_temperatures) (дата обращения: 13.02.2021).
85. Kartel, M. Preparation of porous carbons by chemical activation of polyethylene terephthalate [Электронный ресурс] / M. Kartel, N.Sych, M. Tsyba, V. Strelko // Carbon. – 2006. – Vol. 44. – P. 1019–1022. – Режим доступа: (дата обращения: 13.02.2021).
86. Высокоэффективные адсорбенты на основе активированного угля с высокой микропористостью: патент: № 2378046 Рос. Федерация / Фон-Блюхер Х., Берингер Б., Гибельхаузен Я-М. № 2007137631/15; заявл. 11.10.07; опубл. 10.01.10. Бюл. №1. – 16 с.
87. Сурков, А.А. Синтез углеродных сорбентов [Текст] / А.А. Сурков, И.С. Глушанкова, Н.А. Балабенко // Фундаментальные исследования. – 2012. – №9-1. – С. 171–175.
88. Севостьянов, В.С. Механическое оборудование производства тугоплавких неметаллических и силикатных материалов и изделий [Текст] / В.С. Севостьянов, В.С. Богданов, Н.Н. Дубинин, В.И. Уральский. – М.: ИНФРА-М, 2005. – 432 с.

89. Лурье, Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод [Текст] / Ю.Ю. Лурье. 1984. – 448 с.
90. Вуколов, Э.А. Основы статистического анализа. Практикум по статистическим методам и исследованиям операций с использованием пакетов Statistica и Excel [Текст] / Э.А. Вуколов. – Учебное пособие. 2-е изд., испр. и доп. – М.: ФОРУМ, 2008. – 464 с.
91. Yoshizawa, N., XRD-evaluation of KOH activation process and influence of coal rank [Электронный ресурс] / N. Yoshizawa, K. Maruyama, Y. Yamada, E. Ishikawa, M. Kobayashi, Y. Toda, M. Shiraishi // Fuel, 2002. – Vol. 81. – № 15. – P. 1717. – Режим доступа: [https://www.researchgate.net/publication/222736193\\_XRD\\_evaluation\\_of\\_KOH\\_activation\\_process\\_and\\_influence\\_of\\_coal\\_rank](https://www.researchgate.net/publication/222736193_XRD_evaluation_of_KOH_activation_process_and_influence_of_coal_rank) (дата обращения: 13.02.2021).
92. Tay, T. Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass [Электронный ресурс] / T. Tay, S. Ucar, S. Karagoz // Journal of Hazardous Materials, 2009. – V. 165. – P.481–485. – Режим доступа: [https://www.researchgate.net/publication/23486608\\_Preparation\\_and\\_characterization\\_of\\_activated\\_carbon\\_from\\_waste\\_biomass](https://www.researchgate.net/publication/23486608_Preparation_and_characterization_of_activated_carbon_from_waste_biomass) (дата обращения: 13.04.2021).
93. Тамаркина, Ю.В. Взаимосвязь газовыделения и порообразования при щелочной активации угля [Текст] / Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г. // Химия твердого топлива. 2015 – №2, С. – 34-40.
94. Кучеренко В.А., Зубова Т.И. Образование и термолит соединений включения угля с гидроксидами щелочных металлов [Текст] / В.А. Кучеренко, Т.И. Зубова // Журн. общей химии, 1995. – Т.65. – Вып. 8. – С. 1256–1264.
95. Diaz-Teran, J. Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD [Электронный ресурс] / J. Diaz-Teran, D.M. Nevskaja, J.L.G. Fierro A.J. Lopez-Pienado, A.Jerez // Microporous and Mesoporous Materials, 2003. – Vol. 60. – P. 173–181. – Режим доступа:

[https://www.researchgate.net/publication/229099041\\_Study\\_of\\_Chemical\\_Activation\\_Process\\_of\\_a\\_Lignocellulosic\\_Material\\_with\\_KOH\\_by\\_XPS\\_and\\_XRD](https://www.researchgate.net/publication/229099041_Study_of_Chemical_Activation_Process_of_a_Lignocellulosic_Material_with_KOH_by_XPS_and_XRD)  
(дата обращения: 20.04.2021).

96. Тамаркина, Ю.В. Термоинициируемые реакции угля с гидроксидами щелочных металлов [Текст] / Тамаркина, Ю.В. // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: «Хімія і хімічна технологія». – 2010 – №14(162), – С 70-80.
97. Способ получения углеродного сорбента: патент: № 2616679 РФ: МПК С01В 31/08 А.С. Атанова, И.С. Глушанкова, Я.И. Вайсман, М.С. Муфтиева, Д.В. Докучаева. – Заявл. 29.03.2016, опубл. 18.04.2017, Бюл. №11.
98. Атанова, А.С. Термохимическая утилизация отходов текстолита с получением активных углей с однородной микропористой структурой [Текст] / И.С. Глушанкова, А.С. Атанова // Вопросы современной науки и практики. Университет им. Вернадского. – 2020. – №3 (77). – С. 9–18.
99. Атанова, А.С. Критерии выбора синтетических полимерных отходов в качестве сырья для получения углеродных сорбентов [Текст] / А.С. Атанова, Я.И. Вайсман, И.С. Глушанкова, Л.В.Рудакова, А.А. Сурков, // Экология и промышленность России. – 2020. – №10. – С.13–19.
100. Атанова, А.С. Разработка технических решений по получению сорбционных материалов из полимерных отходов на основе фенолформальдегидных смол [Текст] / 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.
101. Атанова, А.С. Термические методы переработки многотоннажных полимерных отходов с получением сорбентов экологического назначения [Текст] / 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.

102. Глушанкова, И.С. Влияние катализирующих добавок на процесс получения углеродных сорбентов из отходов древесностружечных плит [Текст] / И.С. Глушанкова, А.С. Атанова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2021. – №3 С. 391–399.
103. Атанова, А.С. Термокаталитический пиролиз отходов текстолита с получением углеродных сорбционных материалов [Текст] / А.С. Атанова, И.С. Глушанкова // Всерос. НПК (с междунар. участием) «Химия. Экология. Урбанистика». – Пермь: Изд-во ПНИПУ, 2021 С. – 28–31.
104. Глушанкова, И.С. Получение углеродных бактерицидных сорбентов из отходов древесностружечных плит [Текст] / Глушанкова И.С., Комбарова М.М., Атанова А.С. // Вопросы современной науки и практики. Университет им. Вернадского. – 2021. – №2. – С. 7–15.
105. Попова, А.А. Физическая химия [Текст] / А.А Попова, Т.Б. Попова – Санкт-Петербург: «Лань», 2015. – 496 с.
106. Смирнов, А.Д. Сорбционная очистка воды [Текст] / А.Д. Смирнов. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.
107. Методика исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту окружающей среды 08.07.2010. – 13 с.

**Характеристика параметров пористой структуры углеродных сорбентов, полученных из отходов,  
содержащих фенолформальдегидные смолы**

Таблица 1. Параметры пористой структуры углеродных сорбентов, полученных методом физической и химической активации пиролизованых отходов текстолита

Показатели	Ед. изм.	УС-ФТД-ПАР			КАУ	УС-ФТД-КОН		
		1:2	1:4	1:6		1:0,5	1:1	1:2
Массовое соотношение пиролизат : регент	-	1:2	1:4	1:6	-	1:0,5	1:1	1:2
$\Sigma V$	см <sup>3</sup> /г	0,68	0,75	0,83	0,85	0,62	0,73	0,72
$V_{ми}$		0,32	0,33	0,37	0,39	0,30	0,36	0,33
$V_{ме}$		0,05	0,08	0,08	0,10	0,02	0,02	0,04
$W_o$		0,39	0,36	0,45	0,46	0,35	0,44	0,37
$E_o$	кДж/ моль	22,4	21,2	23,5	22,7	21,1	22,3	21,1
Размер микропор, $X$ ,	нм	0,56	0,58	0,62	0,55	0,57	0,61	0,57
Поверхности ( $S_{БЭТ}$ )	м <sup>2</sup> /г	904	920,5	940	1200	835,8	935	843
Поверхности микропор		571	569	597	1000	526	590	579

Таблица 2. Параметры пористой структуры углеродных сорбентов, полученных при термохимической утилизации отходов текстолита и древесностружечных плит

Наименование показателя	Ед. изм.	УС-Т-КОН	УС-ДП-1	УС-ДП-2
Массовое соотношение Отход : КОН	-	1:1	1:0,2	1:1
$W_o$	см <sup>3</sup> /Г	0,23	0,23	0,27
$V_{ми,}$		0,21	0,22	0,24
$V_{ме}$		0,028	0,034	0,029
$E_o$	кДж/моль	20,91	21,34	21,75
Полуширина микропоры по ДР (X)	нм	0,62	0,70	0,65
Средний радиус пор		0,92	0,84	0,73
Поверхность микропор	м <sup>2</sup> /Г	338	314	369
Поверхность $S_{БЭТ}$		514	683	598



## Патент РФ



## АКТ ВНЕДРЕНИЯ АО «СОРБЕНТ»

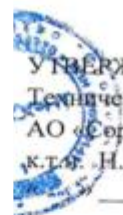


№ ТЦ-99 дата 17.09.2021

На исх. № \_\_\_\_\_ дата \_\_\_\_\_



Тел. +7 (342) 258-65-66  
Факс +7 (342) 263-68-90  
sorbent@zelinskygroup.com  
www.zelinskygroup.com  
www.sorbent.ru



УТВЕРЖДАЮ  
Технический директор  
АО «Сорбент»  
к.т.н. Н.В. Лимонов

\_\_\_\_\_ 2021г.

## АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы  
Атановой Анны Сергеевны  
на соискание ученой степени кандидата технических наук

В диссертационной работе Атановой Анны Сергеевны на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 03.02.08. – Экология» (в химии и нефтехимии), выполненной на кафедре охраны окружающей среды ФГАОУ ВО ПНИПУ, на тему: «Утилизация отходов полимерных материалов на основе фенолформальдегидных смол с получением углеродных сорбентов для очистки сточных вод нефтехимических предприятий» представлены результаты исследований по термохимической утилизации отходов текстолита и древесностружечных плит с получением углеродных сорбентов.

На основании лабораторных экспериментов установлены условия проведения процесса карбонизации отходов текстолита и древесностружечных плит и активации, полученных карбонизатов с использованием водяного пара и гидроксида калия.

Авторами (Глушанкова И.С., Вайсман Я.И., Атановой А.С., Докучаева Д.В.) получен патент РФ № 2556721 «Способ получения углеродного сорбента». Способ включает карбонизацию отходов текстолита в атмосфере диоксида углерода при температуре 600°C и выдержке при конечной температуре в течение 30-60 мин и активации карбонизованного сырья гидроксидом калия при температуре 800-845°C

и массовом соотношении карбонизированного сырья и гидроксида калия - 1:(0,5-2,0).

Образцы углеродных сорбентов, полученные по технологии разработанной автором, по сорбционным характеристикам и параметрам пористой структуры не уступают известным промышленным маркам дробленых АУ.

На лабораторном стенде АО «Сорбент» апробирована разработанная А.С. Атановой технология получения активных углей из текстолита, изготовлен крупнённый образец и проведены испытания его сорбционных свойств.

Разработанные А.С. Атановой технические решения по переработке отходов текстолита и древесно-стружечных плит могут быть использованы на АО «Сорбент» при разработке технологий изготовления новых марок АУ.

## Акт внедрения ООО «Западно-Уральская Буровая Компания»

	<p>Общество с ограниченной ответственностью «Западно-Уральская Буровая Компания» ИНН: 5903108438 КПП: 590301001 ОГРН: 1135903004412 ОКПО: 24098340 Юридический адрес: 614081, Пермский край, г. Пермь, ул. Плеханова, 70А-35 Почтовый адрес: 614000, Пермский край, г. Пермь, ул. Монастырская, 14, оф. 245Р/счет: 40702810849770008066 Наименование банка: Волго-Вятский Банк ПАО Сбербанк г. Пермь БИК: 042202603 кор.счет: 30101810900000000603 Генеральный директор – Утемов Максим Александрович Действующий на основании Устава Телефон (342) 247-49-38</p>
---	---

Утверждаю:

Генеральный директор  
ООО «Западно-Уральская  
буровая компания»

М. А. Утемов



24.08.2021

### АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы  
Атановой Анны Сергеевны  
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Диссертационная работа Атановой А.С. на соискание ученой степени кандидата технических наук выполнена на кафедре охраны окружающей среды ФГАОУ ВО ПНИПУ на тему: «Утилизация отходов содержащих фенолформальдегидные смолы с получением углеродных сорбентов для очистки сточных вод нефтехимических производств».

Настоящим актом подтверждаем, что на предприятии ООО «Западно-Уральская буровая компания» проведены испытания углеродных сорбентов УС-ФТД-1 и П-ДП<sub>Ni</sub>, изготовленных из отходов текстолита и древесно-стружечных плит, по извлечению эмульгированных и растворенных нефтепродуктов из буровых промывочных пластовых вод. Остаточная концентрация нефтепродуктов через 24 часа контакта с углеродными сорбентами не превышала 0,1 мг/дм<sup>3</sup>.

Представленные образцы углеродных сорбентов (УС-ФТД-1 и П-ДП-Ni), полученные из композиционных полимерных отходов, показали высокую эффективность очистки буровых промывочных пластовых вод от нефтепродуктов и могут быть рекомендованы для применения на предприятии ООО «Западно-уральская буровая компания».