

КЕТОВ ЮРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**УТИЛИЗАЦИЯ ЩЕЛОЧНЫХ ОТХОДОВ СЕРООЧИСТКИ  
НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ С ПОЛУЧЕНИЕМ  
ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ПРОДУКТОВ**

03.02.08 Экология (в химии и нефтехимии)

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Пермь – 2021

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

**Научный руководитель:** **Вайсман Яков Иосифович**  
доктор медицинских наук, профессор

**Официальные оппоненты:** **Шайхиев Ильдар Гильманович**  
доктор технических наук, доцент,  
ФГБОУ ВО «Казанский национальный  
исследовательский технологический университет»,  
заведующий кафедрой «Инженерная экология»

**Сальников Антон Васильевич**  
кандидат химических наук, научный сотрудник,  
Федеральный исследовательский центр «Институт  
катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения  
Российской академии наук»

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Иркутский национальный исследовательский  
технический университет» Министерства науки и  
высшего образования Российской Федерации  
(Иркутск)

Защита состоится «16» декабря 2021 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Пермского национального исследовательского политехнического университета Д ПНИПУ.05.02, по адресу: 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29, ауд. 345.

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

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

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

Е.В. Калинина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Современная нефтехимическая промышленность остается одной из наиболее экологически опасных отраслей промышленности, отходы которой представляют повышенную опасность для объектов окружающей среды. В Волгоуральском регионе, включающем Пермский край, Татарстан, Башкортостан, Оренбургскую, Самарскую и Ульяновскую области продолжается рост добычи тяжелых высокосернистых углеводородов с содержанием сераорганических соединений до 50-80 ppm. При этом, основные легкие серосодержащие соединения - сероводород, низкомолекулярные меркаптаны и сероуглерод, относятся к высокоопасным веществам второго класса опасности.

Изменение состава нефтехимического сырья при одновременном ужесточении требований к продуктам и к защите окружающей среды требует разработки новых и совершенствование существующих методов очистки от сераорганических соединений. Существуют различные способы сероочистки и проблема решается известными специалистами в этой области, такими, как Швец В.Ф., Харлампиди Х.Э., Мазгаров А.М., Туманян Б.П., Каюкова Г.П., Вильданов А.Ф., Копылов А.Ю.

Стандартная для многих нефтехимических предприятий процедура очистки серосодержащего углеводородного сырья от соединений серы раствором щелочи приводит к образованию токсичных сернисто-щелочных сточных вод, которые сами по себе представляют высокую экологическую опасность, как по причине присутствия в них сераорганических соединений, так и вследствие высокой концентрации щелочи. Размещение и попадание сернисто-щелочных сточных вод в объекты окружающей среды недопустимо. Поэтому задача утилизации сернисто-щелочных отходов с получением безопасных для окружающей среды продуктов является весьма актуальной.

Сероорганические соединения из сернисто-щелочных стоков обычно переводят в менее токсичные соединения высоких степеней окисления серы, а для щелочи, возможно использование ее ресурсного потенциала путем превращения в безопасные продукты. Так известны технологические процессы, использующие первичную щелочь для получения силикатов, поэтому представляется целесообразной переработка сернисто-щелочных стоков в безопасные продукты, путем нейтрализации оксидом кремния, с получением таких безопасных продуктов, как техногенные грунты, сорбенты и наполнители композиционных материалов.

Поэтому утилизация экологически опасных сернисто-щелочных отходов с использованием ресурсного потенциала щелочей и с получением безопасных

продуктов является **актуальной задачей** для решения экологических проблем нефтехимии.

Тема и содержание диссертации соответствуют паспорту специальности 03.02.08 Экология (в химии и нефтехимии) в части п. 4.4. и п. 4.5.

**Цель** диссертационной работы состоит в разработке способа утилизации щелочных отходов сероочистки нефтехимических предприятий, основанного на взаимодействии щелочей с аморфным оксидом кремния и окислении опасных соединений серы (II) до оксида серы (IV) и с получением экологически безопасных продуктов: техногенного грунта, легкого сорбента нефтепродуктов и заполнителя композиционных материалов.

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

1. Оценить класс опасности сернисто-щелочных отходов, провести анализ условий их образования и состава, оценить воздействие на окружающую среду.

2. Обосновать комплексную оценку технического решения по утилизации сернисто-щелочных отходов, позволяющего снизить класс опасности отходов и использовать их ресурсный потенциал.

3. Разработать способ утилизации сернисто-щелочных отходов их термообработкой с аморфным оксидом кремния, выявить режимы обработки и доказать экологическую безопасность полученного материала.

4. Разработать технологическую схему утилизации сернисто-щелочных отходов с получением экологически безопасных продуктов в виде техногенного грунта, легкого гранулированного сорбента и легкого заполнителя композиционных материалов.

#### **Научная новизна работы.**

- Разработан способ утилизации сернисто-щелочных отходов, заключающийся в их взаимодействии с аморфным оксидом кремния, позволяющий использовать ресурсный потенциал щелочи и снизить класс опасности со второго до пятого с получением экологически безопасных продуктов.
- Установлен механизм утилизации сернисто-щелочного отхода сероочистки в процессе его взаимодействия с аморфным оксидом кремния и последующей термообработки, приводящий к образованию силикатного материала и окислению в оксид серы (IV) высокотоксичных соединений серы (II). Методами биотестирования доказана экологическая безопасность полученного материала.
- Впервые определены условия утилизации сернисто-щелочного отхода сероочистки путем его взаимодействия при температуре выше 700°C с

природным аналогом аморфного оксида кремния – трепела, обладающего наноразмерной транспортной пористостью и невысокой стоимостью, и получением безопасного продукта в виде техногенного грунта.

- Определены условия утилизации сернисто-щелочного раствора с получением легкого гранулированного продукта, заключающиеся в добавлении в сырьевую смесь с трепелом порошка стекла в количестве 81÷85 масс. %, как инертного заполнителя, для достижения соотношения (масс.) NaOH/трепел до 0,20÷0,25 и последующей обработки заготовок при температуре 780°С в течение не менее 25 минут. Доказана возможность использования полученного материала в качестве сорбента нефтепродуктов и легкого заполнителя в полимерных композиционных материалах.

### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

Научное значение работы заключается в обосновании способа утилизации сернисто-щелочных отходов второго класса опасности с получением экологически безопасных продуктов на основе использования ресурсного потенциала отходов. По результатам экспериментальных исследований на базе предприятия ООО «Буматика» (г. Пермь) спроектирована, изготовлена и испытана пилотная технологическая линия утилизации сернисто-щелочных отходов в экологически безопасный продукт.

### **Методы исследования и методология.**

В представленной работе проведен всесторонний анализ сведений и положений, имеющихся в научно-технических литературных источниках. В проведенных исследованиях применялись методы термогравиметрии, синхронной с масс-спектроскопическим анализом, а также электронной микроскопией. Опасность исходного раствора и получаемых материалов исследовали в соответствии со стандартными методиками по изменению плодовитости и смертности дафний (ФР. 1.39.2007.03222) и по изменению численности водорослей и флуоресценции хлорофилла (ФР. 1.39.2007.03223). Нефтеемкость и влагоемкость определяли при 20°С в соответствии с ТУ 214-10942238-03-95.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты исследования токсикологической опасности сернисто-щелочных отходов с отнесением их ко второму классу опасности и обоснование недопустимости их размещения в окружающей среде без утилизации с получением экологически безопасных продуктов.

2. Оценка ресурсного потенциала для получения экологически безопасных продуктов.

3. Результаты исследования токсикологической безопасности и физико-механических свойств материала, получаемого при термообработке сернисто-щелочного отхода нефтехимии с аморфным оксидом кремния.

4. Способ утилизации сернисто-щелочного отхода нефтехимии путем взаимодействия с аморфным оксидом кремния в форме трепела с последующей грануляцией и термической обработкой не ниже  $700^{\circ}\text{C}$  с получением экологически безопасного продукта – техногенного грунта.

5. Результаты исследования утилизации сернисто-щелочных отходов с получением легкого ячеистого гранулированного продукта с насыпной плотностью  $250\text{-}400\text{ кг/м}^3$ .

6. Обоснование возможности использования легкого ячеистого гранулированного продукта, в качестве сорбента нефтепродуктов с емкостью от 0,12 до 0,81 г углеводорода на грамм сорбента, что соответствует характеристикам применяемых товарных сорбентов на основе песка, глины и диатомитов.

7. Обоснование возможности использования легкого ячеистого гранулированного продукта, в качестве заполнителя при получении композиционных материалов с удельным весом от  $465\text{ кг/м}^3$ , пределом прочности от 1,76 МПа и соответствующим коэффициентом теплопроводности от  $0,092\text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ , что соответствует характеристикам применяемых теплоизоляционных материалов, например, газобетона.

**Достоверность полученных результатов** обеспечивается использованием апробированных методов, применением в экспериментальных исследованиях аттестованного оборудования и поверенных средств измерений. Достоверность подтверждается сравнением полученных результатов с опубликованными данными других исследователей.

**Личный вклад автора** состоит в постановке цели работы и задач исследования, обосновании методологии, проведении экспериментов и интерпретации результатов. Автор совместно с научным руководителем сформулировал и обосновал все положения, составляющие научную новизну и практическую значимость работы. Основные экспериментальные работы автор провел в качестве ответственного исполнителя или инициатора в составе творческих коллективов, что нашло свое отражение в авторских составах публикаций.

**Апробация результатов.** Основные результаты работы изложены на Первой

Межфакультетской научно-практической конференции «Актуальные инновационные исследования: наука и практика» (Пермь, 2016); 22-ой Международной научно-практической конференции «Научные тенденции: Вопросы точных и технических наук» (Самара, 2019); Шестой Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2019).

**Публикации.** По теме диссертации имеется 10 опубликованных работ, из них 5 статей в журналах, входящих в международные реферативные базы CA, Scopus, Springer, WoS.

**Объем и структура диссертации.** Работа содержит введение, 6 глав, список литературы и приложение; занимает 121 страницу машинописного текста, содержит 40 рисунков, 3 таблицы. Литературный список включает 117 источников.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, ставятся цель и задачи исследования, представлены научная новизна и выносимые на защиту основные положения, описаны степень достоверности и практическая значимость исследований, приводятся данные об апробации результатов, о структуре и объеме диссертации. Обсуждаются основные положения работы.

**Первая глава** приводит аналитический обзор существующих научно-технических источников литературы. Рассмотрены вопросы образования сернисто-щелочных отходов. Обсуждаются причины токсичности таких отходов и их высокая экологическая опасность. Рассмотрены методы утилизации сераорганических соединений и щелочей. Описаны методы окисления соединений серы (II) до соединений серы (IV). Показано, что сернисто-щелочные отходы обладают двумя источниками экологической опасности: наличием в их составе сераорганических соединений и сильной щелочи. Предложено использование ресурсного потенциала щелочей для их переработки в безопасные продукты.

**Вторая глава** посвящена описанию применяемых материалов, исследовательского оборудования и методик.

В **третьей** главе представлены результаты определения экологической опасности сернисто-щелочного раствора и продуктов его взаимодействия с аморфным оксидом кремния природного происхождения – трепелом, а также описано техническое решение по утилизации сернисто-щелочных растворов с образованием безопасного гранулированного материала и окислением до диоксида высокотоксичных соединений серы (II).

По данным химического анализа сернисто-щелочные стоки содержат 8,6 масс. % гидроксида натрия и 1,4 масс. % серы (II). Полученный из трепела, как природного аналога аморфного оксида кремния, и сернисто-щелочных отходов материал после термообработки представляет собой прочные гранулы.

Для анализа токсичности исходного сернисто-щелочных отходов и полученного материала применяли стандартные методики по изменению плодовитости и смертности дафний и по уровню флуоресценции хлорофилла и изменению численности клеток водорослей. Результаты токсикологического анализа образцов сернисто-щелочного раствора и образцов после смешения сернисто-щелочного раствора с трепелом представлены в Таблице 1.

Таблица 1.

#### Результаты токсикологического анализа образцов

Номер образца	Подготовка образца	Результаты анализа на водорослях	Результаты анализа на дафниях	рН вытяжки	Класс опасности*	Опасные свойства
1	Сернисто-щелочной раствор	Наличие острого токсикологического действия при концентрации 0,03%	Наличие острого токсикологического действия при концентрации 0,02%	11,5	2	Токсичность
2	Гранулы из трепела и сернисто-щелочного раствора	Наличие острого токсикологического действия при концентрации 7,05%	Наличие острого токсикологического действия при концентрации 3,44%	11,5	4	Токсичность
3	Гранулы прокалены при 450°C	Наличие острого токсикологического действия при концентрации 15,37%	Наличие острого токсикологического действия при концентрации 16,11%	10,9	4	Токсичность
4	Гранулы прокалены при 700°C	Отсутствие острого токсического воздействия	Отсутствие острого токсического воздействия	8,3	5	Отсутствуют

\* Согласно «Критериям отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды» (Утвержденных приказом по МПР от 4.12.2014 № 536 «Об утверждении Критериев отнесения отходов к 1 - 5 классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду»)

Очевидно, что предложенный способ адсорбции трепелом сернисто-щелочного раствора с грануляцией и термообработкой полученного гранулированного материала выше 700°C приводит к образованию безопасного силикатного материала, для окружающей среды, что допускает его размещение в окружающей среде без ограничений. Превращения сераорганических соединений в предложенном процессе были исследованы методом синхронного с масс-

спектроскопией термогравиметрического анализа, результаты которого представлены на рис. 1.

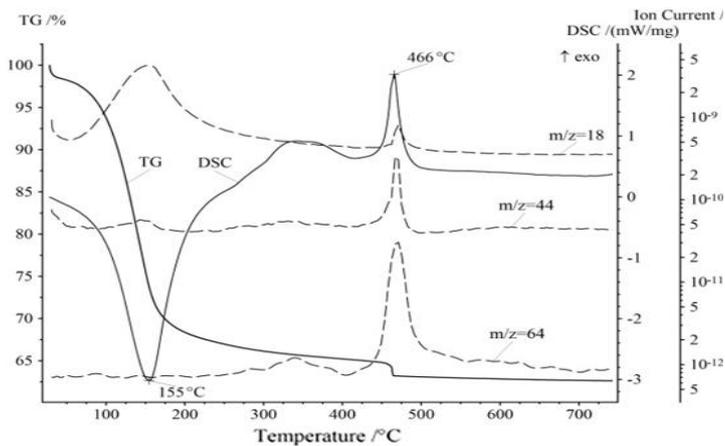
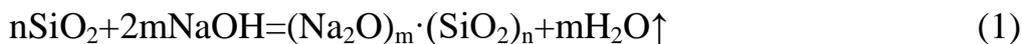


Рис. 1. Результаты термогравиметрии, синхронной с масспектроскопией образца силикагеля с адсорбирован-ным сернисто-щелочным раствором

метилмеркаптана  $m/z=34$  и  $m/z=48$  не выходят за фоновые величины, что подтверждает, что при невысоких температурах сера (II) продолжает оставаться связанной в форме сульфидов и меркаптидов, а при высоких температурах полностью окисляется кислородом воздуха до диоксида серы.

Наличие широкого пика ионного тока воды  $m/z=18$  в интервале от комнатной температуры до  $350-400^{\circ}\text{C}$ , синхронного с экзотермическим эффектом свидетельствует о нейтрализации щелочи и получении полисиликата натрия и выделении паров воды по реакции:



Таким образом, сернисто-щелочной отход сероочистки является токсичным отходом и относится ко второму классу опасности. Предложен метод утилизации сернисто-щелочных отходов взаимодействием с аморфным оксидом кремния с последующей термообработкой. Полученный гранулированный материал является экологически безопасным, а токсичные соединения серы (II) при термообработке окисляются кислородом воздуха до диоксида серы.

Синтезированный в результате утилизации сернисто-щелочных стоков гранулированный материал имеет плотность  $1200 \div 1250 \text{ кг/м}^3$ , что ограничивает его области применения. В то же время использование ресурсного потенциала сернисто-щелочных стоков в форме гидроксида натрия может приводить к получению легких материалов, что существенно расширяет области практического применения таких

Ключевые химические реакции наблюдаются при температурах  $430-520^{\circ}\text{C}$ . Экзотермический процесс с максимумом при  $466^{\circ}\text{C}$  наблюдается синхронно с пиками ионных токов  $m/z=64$ ,  $m/z=44$  и  $m/z=18$ , которые относятся к выделению в газовую среду оксидов серы (IV), углерода (IV) и воды. Эффект может быть объяснен глубоким окислением меркаптидов и сульфидов.

Ионные токи сероводрода и

продуктов. Поэтому была исследована возможность получения легких материалов в процессе переработки сернисто-щелочных растворов.

В **четвертой** главе обсуждаются условия получения легкого продукта из щелочно-сернистого раствора. Для этого на первом этапе был исследован процесс взаимодействия аморфного оксида кремния со щелочью.

Установлено, что плотность получаемого материала ниже  $700 \text{ кг/м}^3$  достигается при соотношении (масс.)  $\text{NaOH/трепел}$   $0,20 \div 0,25$  в исходной смеси. Заметная ячеистая структура начинает возникать при соотношении (масс.)  $\text{NaOH/трепел}$   $0,12 \div 0,15$ , но ячейки находятся в зародышевом состоянии. Соотношение  $\text{NaOH/трепел}$ , которое достигается при использовании стандартного сернисто-щелочного раствора, составляет  $0,034$ . В результате синтезируется силикатный материал с насыпной плотностью  $1230 \text{ кг/м}^3$ .

Для достижения в сырцовых гранулах соотношения (масс.)  $\text{NaOH/трепел} = 0,20 \div 0,25$  предложено исходный порошок трепела смешивать с порошком натрий-кальциевого стекла. Рассчитано и экспериментально доказано, что смесь, сформованная из щелочно-сернистого раствора и смеси порошков стекла и трепела при содержании последнего в смеси  $15 \div 19$  масс. % при термообработке образуют легкие ячеистые гранулы с насыпной плотностью  $250-400 \text{ кг/м}^3$ . Для оптимизации структуры легкого ячеистого продукта и получения исходных данных по термообработке были проведены кинетические эксперименты по расширению сырцовой массы.

В результате проведенных экспериментов установлено, что скорость расширения сначала растет до максимума, а затем падает до нуля и расширение прекращается. Экспериментально было установлено, что для получения легкого ячеистого материала из сульфитно-щелочного отхода и аморфного оксида кремния с добавлением дисперсного стекла необходима термообработка заготовок при температуре  $780^\circ\text{C}$  в течение не менее 25 минут.

В **пятой** главе предлагается технологическая схема утилизации сернисто-щелочных отходов и предлагаются области применения получаемых материалов.

Выше были выявлены условия получения в результате утилизации сернисто-щелочных отходов двух материалов: тяжелых гранул насыпной плотностью  $1200 \div 1250 \text{ кг/м}^3$  и легких гранул насыпной плотностью  $250 \div 400 \text{ кг/м}^3$ . Предложенная схема представлена на рис. 2.

Вариант получения тяжелого гранулированного материала показан на схеме белыми стрелками и реализуется следующим образом. Сернисто-щелочной раствор

смешивается в тарельчатом грануляторе с порошком трепела до образования гранул. Полученные сырцовые гранулы обжигаются в барабанной печи при температуре 700°C с расчетным временем пребывания в зоне обжига 25 минут. При этом происходит удаление из сырцовых гранул сераорганических соединений в виде паров воды, оксида углерода (IV) и оксида серы (IV), а полученные тяжелые гранулы являются экологически безопасными и предполагается их применение в качестве техногенного грунта.

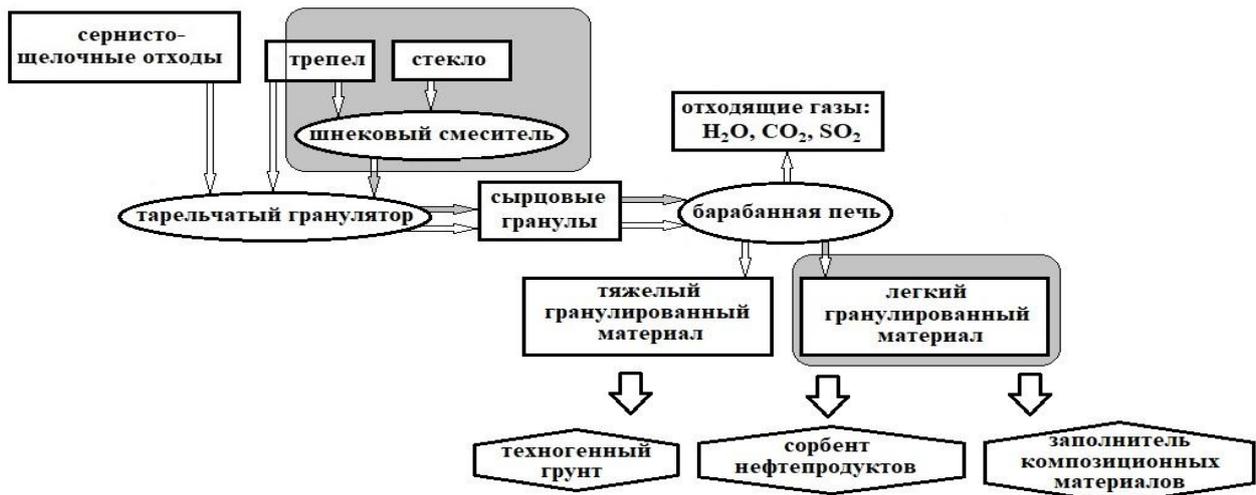


Рис. 2. Схема утилизации сернисто-щелочных отходов и получением экологически безопасных продуктов

По второму варианту, позволяющему синтезировать легкие гранулы и отмеченному на схеме серым цветом, трепел дополнительно смешивается с порошком натрий-кальциевого стекла в шнековом смесителе и сернисто-щелочной отход гранулируется со смесью порошков. Полученные сырцовые гранулы подвергаются термообработке в барабанной печи при температуре 760÷780°C в течение 15÷20 минут до образования легкого ячеистого гранулированного материала за счет газообразования при термопластичном состоянии силиката. В процессе термообработки происходит окисление сераорганических соединений, полученный материал также является экологически безопасным и, вследствие невысокой плотности, может быть использован в качестве сорбента нефтепродуктов или наполнителя композиционных материалов.

В **шестой** главе приводятся результаты исследования свойств материалов, полученных в ходе утилизации сернисто-щелочных отходов. Предложенная технология по первому варианту была реализована на практике в пилотном масштабе на одном из предприятий Пермского края. На рис. 3а представлен

внешний вид печи обжига. Фотография полученного в результате испытаний гранулированного продукта представлена на рис. 3б.

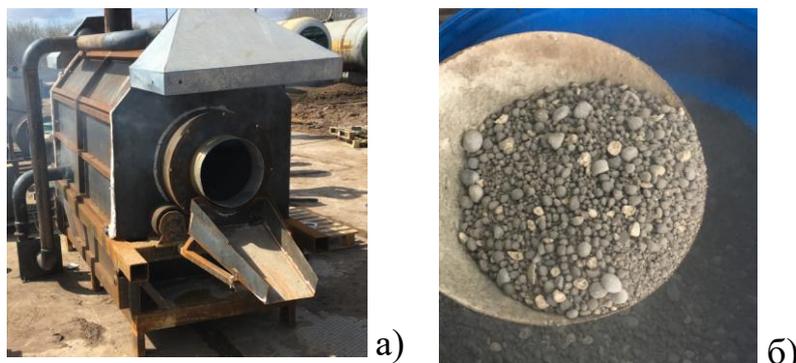


Рис. 3. Внешний вид барабанной печи обжига (а) и полученный гранулированный продукт (б)

Проведены испытания физико-механических характеристик полученного продукта, рекомендованные российскими государственными стандартами для природных и техногенных грунтов. По результатам исследований техногенный грунт возможно применять

для устройства неответственных технологических отсыпок, к которым не предъявляются требования по несущей способности и деформативности. Полученный тяжелый гранулированный продукт может быть без ограничений складироваться без дополнительных мероприятий вследствие отсутствия у него опасных свойств и может рассматриваться, как антропогенно образованный грунт в соответствии с ГОСТ 25100-2020 «Грунты. Классификация».

В работе исследованы потребительские свойства легкого гранулированного материала, получаемого по второму варианту технологической схемы. В этом случае материал представляет собой легкие пористые гранулы. В связи с высокой адгезией нефтепродуктов к поверхности силикатов и плавучестью материала была исследована возможность использования полученных гранул в качестве сорбента нефтепродуктов.

Исследовали сорбцию воды и индивидуальных органических соединений, представляющих различные классы органических веществ и отличающихся по полярности. В качестве сорбента был выбран гранулированный ячеистый материал фракции 1,25-2,50 мм и с насыпной плотностью 230 г/л. Была исследована сорбция на данном сорбенте воды, гексана, изо-октана, изо-амилового спирта, ароматические толуола и п-ксилола.

Для анализа сорбционной активности сорбента анализ сорбционной емкости проводили в течение девяноста минут с отбором пробы через десять минут. Результаты экспериментов приведены на рис.4.

Ячеистый гранулированный сорбент был исследован на предмет возможности регенерации, для чего удаление сорбированных веществ производилось путем

нагревания в печи до 550°C с выдержкой при этой температуре в течение часа. Эксперименты по циклической сорбции после регенерации сорбента изо-амилового

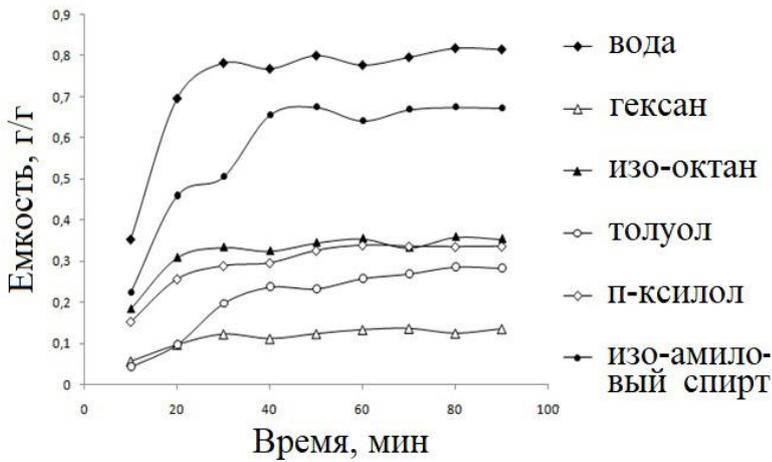


Рис. 4. Кинетика поглощения индивидуальных веществ легким гранулированным ячеистым материалом

сорбированными нефтепродуктами. Кинетические кривые допускают предложить время контакта плавучего сорбента с загрязненной поверхностью в пределах от 30 минут до предельного насыщения.

Несмотря на существенные отличия в пределе насыщения легкого гранулированного ячеистого продукта в отношении различных веществ, его сорбционная емкость сопоставима с емкостью товарных сорбентов на основе песка, глины и диатомитов и продукт можно рекомендовать в качестве сорбента для сбора нефтепродуктов, вследствие преимуществ материала, заключающихся в возможности его многократной регенерации термическими методами, насыщения нефтепродуктами в течение непродолжительного времени и высокой плавучести.

Помимо применения легкого гранулированного материала в качестве сорбента была рассмотрена возможность его использования как заполнителя в композиционных материалах.

Выявлено, что одноосное сжатие слоя полиячеистых гранул в замкнутом объеме цилиндра приводит на определенном и контролируемом этапе не к потере целостности гранул, а к искажению сферической формы гранул вследствие разрушения ячеек вблизи поверхности гранулы. В результате гранулы приобретают многогранную форму, а доля заполнения возрастает. Этот эффект контролируемого разрушения полиячеистых гранул заполнителя под нагрузкой позволил

спирта, толуола и изо-октана не выявили значительных отклонений в сорбционной емкости материала, что допускает применение предложенного сорбента для многократного применения.

Высокая плавучесть материала обеспечивает высокую технологичность распределения материала по загрязненной водной поверхности и сбор гранул с

синтезировать композиционные материалы с аномально высокой долей заполнителя в композиционном материале.

Эффект искажения сферической поверхности гранул при сжатии и контролируемом разрушении можно наблюдать на представленных фотографиях среза композиционного материала, полученного при различных нагрузках (рис. 5). Поверхность гранул заполнителя при повышении нагрузки сжатия с 0,25 МПа до 0,5 МПа превращается из сферической в многогранную. Соответственно на срезах полученных материалов форма сечения гранулы меняется с круговой на многогранную.

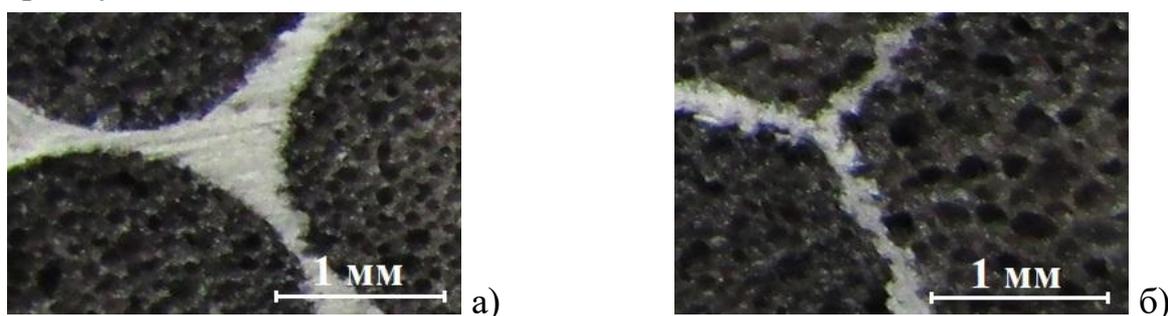


Рис. 5. Фото среза материала, полученного при 0,25 МПа (а) и при 0,5 МПа (б)

Полученные при контролируемом сжатии композиционные материалы с легким гранулированным заполнителем показали прогнозируемое изменение основных эксплуатационных свойств таких, как плотность, коэффициент теплопроводности и предел прочности. Получаемый композиционный материал с ячеистым заполнителем обладает высокими эксплуатационными характеристиками, соответствующими теплоизоляционным материалам на основе газобетона.

Таким образом, предложено два варианта технологической схемы утилизации сернисто-щелочных отходов с получением тяжелого и легкого экологически безопасного гранулированного материала. Полученные материалы могут быть использованы на практике в качестве трех продуктов: техногенного грунта, сорбента нефтепродуктов и заполнителя в композиционных материалах. Все предложенные продукты не уступают по потребительским характеристикам известным аналогам.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Доказано, что сернисто-щелочной отход сероочистки является токсичным отходом и относится ко второму классу опасности, разработан способ его утилизации, заключающийся во взаимодействии с аморфным оксидом кремния и термообработкой с получением продуктов, экологическая безопасность которых

подтверждена методами биотестирования снижением класса опасности для окружающей природной среды со второго до пятого.

2. Разработана схема утилизации сернисто-щелочных отходов и получения безопасного гранулированного продукта с насыпной плотностью 1200-1250 кг/м<sup>3</sup> смешением отхода с трепелом и термообработкой при температуре выше 700°С. Полученный тяжелый гранулированный продукт может быть без ограничений складироваться без дополнительных мероприятий вследствие отсутствия у него опасных свойств и может рассматриваться, как антропогенно образованный грунт

3. Обоснована схема утилизации сернисто-щелочных отходов и получения безопасного гранулированного продукта с низкой насыпной плотностью 250-400 кг/м<sup>3</sup> путем добавления в сырьевую смесь с трепелом порошка стекла в количестве 81÷85 масс. %, как инертного заполнителя, для достижения соотношения (масс.) NaOH/трепел до 0,20÷0,25 и последующей обработки заготовок при температуре 780°С в течение не менее 25 минут.

4. Предложено использовать полученный материал в качестве сорбента нефтепродуктов и легкого заполнителя в полимерных композиционных материалах. Показано, что сорбционная емкость полученного легкого ячеистого гранулированного продукта для различных углеводородов достигает величин от 0,1 до 0,7 граммов на грамм сорбента, что сопоставимо с емкостью известных товарных аналогов. Время насыщения сорбента составляет от 30 минут и сорбент может термически регенерироваться и использоваться многократно.

5. Легкий гранулированный материал, получаемый при переработке сернисто-щелочных отходов предложено использовать в качестве заполнителя в производстве легких композиционных материалов. Установлена возможность синтеза полимерных композиционных материалов с удельным весом от 465 кг/м<sup>3</sup>, пределом прочности от 1,76 МПа и соответствующим коэффициентом теплопроводности от 0,092 Вт·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>, что сопоставимо с характеристиками известных теплоизоляционных аналогов.

#### **Список опубликованных автором работ по теме диссертации**

**Работы, в ведущих рецензируемых научных изданиях, и в изданиях, приравненных к ним:**

1. Vaisman Ya. I., Ketov A. A., Ketov Yu.A., Molochko R.A. Oxidation of Carbon by Water Vapor in Hydrate Gas-Formation Mechanism in Manufacture of Cellular Glass // Russian Journal of Applied Chemistry.- 2015.- Vol. 88.- No. 3.- pp. 382–385. (CA, Scopus, Springer, WoS).

2. Вайсман Я.И., Кетов А.А., Кетов Ю.А., Коротаев В.Н. Применение гранулированных пеностеклянных сорбентов для ликвидации последствий загрязнения водных объектов жидкими нефтехимическими продуктами // Нефтяное хозяйство. - 2016.- № 2.- С. 118-119. (CA, Scopus).

3. Vaisman I., Ketov A., Ketov I. Cellular glass obtained from non-powder preforms by foaming with steam // Ceramics International. – 2016.- 42.- pp. 15261-15268 (Scopus, WoS).

4. Вайсман Я.И., Кетов А.А., Кетов Ю.А., Слесарев М.Ю. Кинетика расширения ячеистого стекла в термопластичном состоянии при гидратном механизме газообразования // Физика и химия стекла.- 2017.- Т. 43.- №4.- С. 387-394 (CA, Scopus, Springer, WoS).

5. Вайсман Я.И., Глушанкова И.С., Кетов Ю.А. Рудакова Л.В., Красновских М.П. Утилизация сернисто-щелочных отходов переработкой в ячеистый силикатный материал // Экология и промышленность России.- 2018.- Т. 22.- №10.-С. 24-27 (CA, GeoRef, Scopus).

#### **Прочие работы по теме диссертации:**

6. Вайсман Я.И., Кетов Ю.А. Массоперенос раствора силиката при сушке сырьевых гранул в технологии гранулированного пеностекла // Строительные материалы.- 2015.- №1.- С.27-29.

7. Вайсман Я.И., Кетов Ю.А., Корзанов В.С., Красновских М.П. Особенности химии газообразования при одностадийном синтезе пеностекла из гидроксида и нитрата натрия // Строительные материалы. - 2018.- № 11.- С. 64-67.

8. Кетов Ю.А., Словиков С.В. Синтактические полимерные композиционные материалы высоконаполненные гранулированным пеностеклом // Computational nanotechnology.- 2019.- Т.6.- №3.- С. 39-46.

9. Кетов Ю.А. Разработка синтактического полимерного материала с гранулированным полиячеистым наполнителем // Вестник ПНИПУ. Аэрокосмическая техника.- 2019 - №4. С.20-28.

10. Кетов Ю.А. Природоохранное обоснование переработки сернисто-щелочных нефтехимических отходов в силикатный материал // Вестник ПНИПУ. Прикладная экология. Урбанистика. – 2021. – № 1. – С. 119–128.