

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

На правах рукописи

Кетов Юрий Александрович

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

Специальность 03.02.08 Экология (в химии и нефтехимии)

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

**Научный руководитель
доктор медицинских наук
Вайсман Яков Иосифович**

Пермь – 2021

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Инженерная защита окружающей среды от загрязнения отходами сероочистки нефтехимических предприятий.....	11
1.1. Образование серисто-щелочных отходов.....	11
1.2. Токсичность сернисто-щелочных отходов.....	12
1.3. Методы переработки сернисто-щелочных отходов в безопасные продукты	13
1.3.1. Утилизация соединений серы.....	15
1.3.2. Утилизация щелочей	19
1.3.3. Силикатные сорбенты для жидких нефтепродуктов, как возможные продукты переработки сернисто-щелочных отходов	20
1.3.4. Получение легких гранулированных силикатных материалов с применением щелочи в сырье	25
1.4. Выводы по главе.....	32
Глава 2. Материалы и методики исследований и экспериментов.....	34
2.1. Материалы и методики приготовления опытных образцов	34
2.2. Определение токсичности.....	34
2.3. Электронно-микроскопические исследования	35
2.4. Исследования кинетики расширения.....	35
2.5. Синхронная дифференциальная термогравиметрия	36
2.6. Методика определения нефтеемкости и влагоемкости	37
2.7. Определение прочностных характеристик гранул	37
Глава 3. Экологическая опасность сернисто-щелочных отходов и снижение класса опасности.....	39
3.1. Токсикологические исследования материалов	40
3.2. Термогравиметрические исследования	44
3.3. Структура полученного материала	47
3.4. Выводы по главе.....	49
Глава 4. Утилизация сернисто-щелочного отхода газоочистки с получением легкого ячеистого силикатного сорбента	51
4.1. Силикатообразование при нейтрализации щелочи аморфным оксидом кремния.....	52

4.2. Образование ячеистого силиката при взаимодействии трепела с раствором щелочи	57
4.3. Формирование структуры легкого силикатного сорбента	63
4.4. Кинетика расширения ячеистого силиката	69
4.5. Выводы по главе.....	74
5. Технологическая схема утилизации сернисто-щелочных отходов с получением безопасных гранулированных материалов	76
5.1. Технологическая схема.....	76
5.2. Практическая реализация предложенной схемы	77
5.3. Материальный баланс процесса утилизации сернисто-щелочных отходов .	80
5.4. Выводы по главе.....	81
6. Применение продуктов, полученных в ходе утилизации сернисто-щелочных отходов	83
6.1. Применение тяжелого гранулированного материала.....	83
6.2. Применение легкого гранулированного материала	91
6.2.1. Сорбент нефтепродуктов	93
6.2.2. Заполнитель композиционных материалов.....	96
6.3. Выводы по главе.....	100
Заключение	103
Выводы по работе.....	104
Список литературы	106
Приложение.....	121

Введение

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 источников 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 для окружающей среды, 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.

Сераорганические соединения из сернисто-щелочных стоков обычно переводят в менее токсичные соединения высоких степеней окисления серы, а для щелочи, помимо предотвращения воздействия на окружающую среду представляет интерес использование ресурсного потенциала. 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. «Научное обоснование, разработка и совершенствование методов проектирования технологических систем ... обеспечивающих минимизацию антропогенного воздействия объектов ... химических и нефтехимических отраслей промышленности на окружающую среду» и п. 4.5 «Научное обоснование принципов и разработка методов инженерной защиты территорий естественных и искусственных экосистем от воздействия предприятий ... химических и нефтехимических отраслей промышленности».

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 наполнителя 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°C в течение не менее 25 минут. Доказана возможность использования

полученного материала в качестве сорбента нефтепродуктов и легкого заполнителя в полимерных композиционных материалах.

Научное и практическое значение.

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, имеющих в научно-технических литературных источниках. В проведенных исследованиях применялись методы термогравиметрии, синхронной с масс-спектроскопическим анализом, а также электронная микроскопия.

Опасность исходного раствора и получаемых материалов проводили 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°C 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°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.

7. Обоснование возможности использования легкого ячеистого гранулированного продукта, в качестве заполнителя при получении композиционных материалов с удельным весом от 465 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.

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 I 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; занимает 121 страницу машинописного текста, содержит 40 рисунков, 3 таблицы. Литературный список включает 117 источников.

Автор благодарит своего научного руководителя - д.мед.н., профессора Вайсмана Я.И., а также д.т.н., профессора Рудакову Л.В. и сотрудников кафедры «Охрана окружающей среды» Пермского национального исследовательского политехнического университета за помощь и поддержку, оказанные при выполнении работы.

Автор выражает благодарность к.х.н., доценту Холостову С.Б. и сотрудникам КГБУ «Аналитический центр» за помощь и консультации при проведении токсикологических исследований.

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н., профессору Вильдеману В.Э. и сотрудникам Центра экспериментальной механики ПНИПУ за помощь и совместные исследования структурно-механических свойств легкого гранулированного заполнителя.

Автор выражает благодарность д.т.н., профессору Офрихтеру В.Г и сотрудникам кафедры строительного производства и геотехники ПНИПУ за помощь и совместные исследования структурно-механических свойств техногрунта, полученного из сернисто-щелочных отходов.

Глава 1. Инженерная защита окружающей среды от загрязнения отходами сероочистки нефтехимических предприятий

Сернисто-щелочные стоки являются одними из наиболее загрязненных отходов нефтехимической промышленности. Сернисто-щелочные стоки получают в ряде технологических процессов газо- и нефтеочистки [1].

Высокая токсичность этих отходов не допускает их сбрасывания в водоемы или на грунт даже после многократного разбавления. Состав и концентрация сернисто-щелочных стоков не позволяют очищать их совместно с другими промышленными стоками, что требует создания специальных отдельных установок по очистке сернисто-щелочных сточных вод [2].

Следует отметить постоянное ужесточение требований к содержанию соединений серы в нефтехимических продуктах. Действующие нормативы допускают максимальную концентрацию сероводорода в природном газе, поступающем в магистральные газопроводы не более $0,020 \text{ г/м}^3$, а меркаптановой серы - $0,036 \text{ г/м}^3$ [3]. Повышаются и требования к качеству товарных жидких нефтепродуктов [4].

При этом часто существующие методы очистки сернисто-щелочных отходов являются малоэффективными и неэкологичными. Поэтому проблема эффективного обезвреживания сернисто-щелочных отходов требует решения.

1.1. Образование сернисто-щелочных отходов

Сернисто-щелочные отходы образуются при очистке пиролизических газов от сероводорода и диоксида углерода раствором гидроксида натрия. Стоки формируются на ряде процессов: при очистке сжиженных газов, в производстве низших олефинов, при очистке керосиновых и бензиновых фракций и ряде других процессов нефтехимии. Образующиеся сернисто-щелочные отходы представляют собой водные растворы обычно желто-коричневого цвета с резким дурным запахом и щелочной реакцией среды. С химической точки зрения сернисто-щелочные отходы содержат помимо сульфида натрия, сложную смесь полисульфидных, меркапидных и карбонатных солей натрия, фенолятов натрия,

а также механических примесей и различных нефтепродуктов в растворенной или коллоидной форме.

В составе сернисто-щелочных отходов сернистые соединения представлены в виде сульфидов и частично полисульфидов, а также в виде физически растворенного молекулярного сероводорода.

В нейтральных и слабощелочных растворах $6 < \text{pH} < 8$ сероводород в составе сернисто-щелочных вод содержится преимущественно в виде молекулярного сероводорода и частично в виде сульфид-иона. Такие сернисто-щелочные воды могут быть обезврежены путем окисления кислородом воздуха без катализатора при давлении до 2 МПа и температурах 20-200°C. В этом случае сульфид-ион окисляется последовательно сначала до тиосульфат-иона, а затем до сульфат-иона. В кислых растворах при невысоком $\text{pH} < 5$ сероводород содержится преимущественно в молекулярном, физически растворенном, виде. Поэтому из таких растворов сероводород легко удалить физическими методами, включающими понижение давления, пропаривание или отдувку сероводород имеет преимущественно молекулярную форму, что способствует легкому его удалению из растворов физическими методами [5, 6].

1.2. Токсичность сернисто-щелочных отходов

Среди серосодержащих соединений серы, присутствующих в нефтехимических продуктах, можно выделить сероводород (H_2S), меркаптаны ($\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{-SH}$), сероуглерод (CS_2), серооксид углерода (COS), сульфиды (R-S-R) и дисульфиды (R-S-S-R) [7, 8], причем все эти соединения отличаются высокой токсичностью.

Соединения серы являются одними из наиболее токсичных компонентов нефтепродуктов, оказывающих негативное воздействие, как на человека, так и окружающую среду [9]. Так, в результате анализа заболеваемости работников с временной утратой трудоспособности одного из нефтеперерабатывающих производств, достоверно установлено, что число случаев заболеваний у работающих по ряду заболеваний достоверно выше аналогичного показателя в

группе сравнения [10]. Однако недопустимо и попадание сераорганических отходов в окружающую среду в связи с высокой токсичностью таких соединений. Например, изучение токсичности сточных вод производства тиокола методом биотестирования с применением в качестве тест-объекта равноресничной инфузории *Paramecium caudatum*, позволило выявить высокий уровень токсичности промышленных вод [11].

Помимо соединений серы, в сернисто щелочных отходах, содержится в значительных количествах гидроксид натрия, который также крайне неблагоприятно воздействует на организм человека [12]. Кроме того, раствор гидроксида натрия в воде представляет собой сильную щелочь, а попадание щелочей в окружающую среду является недопустимым [13].

Высокие значения рН щелочей, выше 9,2-12,8 являются причиной классификации остатка как опасного материала, что в сочетании со значительной концентрацией ионов натрия является основной причиной того, что растворы токсичны для живых организмов [14], а высокая концентрация щелочи делает невозможным снижение рН простым разбавлением.

Даже кратковременное попадание щелочных растворов с рН 8,5-10 в водоемы может вызывать серьезные физиологические нарушения у большинства рыб, подавляя скорость естественных процессов разложения аммонийных соединений и приводя к их накоплению и токсичности [15].

Таким образом, сернисто-щелочные отходы обладают двумя источниками экологической опасности: они содержат токсичные соединения серы (II), преимущественно сераорганического типа и обладают высоким рН, обусловленным высоким содержанием в растворе гидроксида натрия.

1.3. Методы переработки сернисто-щелочных отходов в безопасные продукты

Известны разнообразные способы снижения опасности сернисто-щелочных растворов [16, 17], которые можно условно разделить на физические методы, или безреагентные, на химические, основанные на реакционной активности

сераорганических соединений, и на комплексные методы очистки. В ходе таких процессов очистки соединения серы (II) концентрируются и в таком виде удаляются из потока, либо в ходе реакции превращаются в менее токсичные соединения серы. Так, обработка сернисто-щелочных отходов серной кислотой с последующей отдувкой сульфидной серы в виде сероводорода и меркаптидов в виде меркаптанов, позволят сконцентрировать эти соединения в дальнейшем перерабатывать их в концентрированном виде. [18]. Однако описанный способ ведет к нейтрализации и потере щелочного раствора, высокому расходу дополнительного реагента – серной кислоты и образованию хоть и менее токсичных, но возросших объемов стоков.

Циклический возврат щелочного абсорбирующего раствора в процесс может быть осуществлен при регенерации сернисто-щелочных отходов методом ректификации. Процесс протекает при кипячении раствора или при паровой дистилляции и может быть ускорен при дополнительной продувке инертным газом [19]. В роли инертного газа в процессе могут выступать и газообразные углеводороды, например, пропан и бутан, которые обычно присутствуют на предприятиях нефтехимии и не требуют дополнительной доставки [20]. Оптимизация работы ректификационной колонны может достигаться при использовании специальных [21]. Описанное техническое решение частично возвращает щелочной раствор в цикл, но не является исчерпывающим вследствие накопления в щелочном растворе карбонатов и Данное техническое решение позволяет частично вернуть в цикл щелочной раствор, но ограничивается накоплением в рабочем растворе карбонатов, что ограничивает его применение. Кроме того, описанное решение не предусматривает дальнейшее применение меркаптанов и сероводорода в концентрированном виде.

Сернисто-щелочные стоки недопустимо размещать в окружающей среде без предварительного снижения токсичности и превращения соединений серы и щелочи в безопасные продукты. В некоторых случаях техническое решение предполагает утилизацию сернисто-щелочных стоков, как единого материала, без последовательного преобразования в безопасные продукты соединений серы и

щелочной составляющей. Примером такого решения может быть получение на основе сернисто-щелочных отходов минеральной добавки для улучшения свойств бетонов [22]. Введение такой минеральной добавки, полученной на основе сернисто-щелочных отходов, существенно улучшает свойства бетонных композиций, а также снижает расход ресурсов на производство бетонной смеси и конструкций на ее основе [23, 24].

В ряде технических решений авторы стремятся отдельно подавить негативные свойства соединения серы (II) и щелочи, входящих в сернисто-щелочной раствор.

1.3.1. Утилизация соединений серы

Основным путем очистки сернисто-щелочных вод от токсичных соединений является нейтрализация щелочи и выделение соединений серы в том или ином виде [25]. При этом помимо сероводорода и меркаптанов в процессе щелочной абсорбции происходит очистка от сероуглерода и сернистого ангидрида [26]. Для удаления растворенных сероводорода и низкомолекулярных меркаптанов из сернисто-щелочных стоков наиболее очевидным является метод прямой ректификации [27]. В этом случае количество этилмеркаптана, извлеченного из раствора, может достигать более 90%. Однако для повышения эффективности извлечения соединений серы может быть применено связывание этих соединений различными химическими реагентами. Наиболее известным является метод карбонизации [28] и аммиачный метод [29, 30].

Примером технического решения утилизации соединений серы из сернисто-щелочных отходов в виде элементарной серы может быть процесс метод железокаталитического окисления сульфидов и меркаптанов с последующим термическим разложением гидрокарбонатов с получением из абсорбированных газов в виде элементарной серы и углекислого газа [31]. В случае выделения соединений серы в виде элементарной серы, возможно ее применение в реакциях полимерообразования, поликонденсацией с замещенными ароматическими углеводородами в олигофениленсульфиды с функциональными группами в

ароматическом ядре для использования в качестве компонентов вулканизаторов для эластомеров и резинотехнических изделий [32].

Применение гидроксида железа (III) в качестве промежуточного продукта позволяет объединить процессы извлечения сероводорода и нейтрализации щелочи в едином процессе [33, 34]. В этом случае гидроксо-группы извлекаются из системы в виде гидроксида железа (III), а сероводород в виде сульфид-иона. Метод позволяет удалять сероводород из растворов с высокой концентрацией H_2S до 50 мг/дм^3 . Предложенная безотходная технология железо-каталитического окисления удаляет сульфиды из сернисто-щелочных сточных вод с регенерацией гидроксида железа кислородом воздуха в процессе циркуляции рабочего раствора и утилизацией в виде товарного продукта извлекаемой из раствора серы. Метод позволяет получить очищенную воду с минимальными затратами, но удовлетворяющую нормативным требованиям к водам, поступающим в городскую систему канализации, так и возможности повторного использования воды в нефтехимическом производстве.

Помимо применения соединений железа (III), в качестве катализаторов жидкофазного окисления соединений серы могут быть использованы другие соединения. Интерес к процессу обусловлен хорошими экономическими показателями, вследствие меньших затрат по сравнению с другими методами [35]. В этом случае на катализаторах в водно-щелочной среде происходит окисление меркаптанов до менее токсичных соединений серы с более высокими степенями окисления [36]. Энергетические затраты при данном методе могут быть снижены путем предварительного добавления серной кислоты, в результате чего с сернисто-щелочных стоках снижается концентрация сульфидов, вследствие чего дальнейшее окисление стоков кислородом воздуха происходит при экономии времени окисления и кислорода воздуха [37].

Помимо применения для этих целей гетерогенных катализаторов, имеются сообщения об успешном использовании гомогенных катализаторов, также демонстрирующих высокую эффективность в процессах окисления [38].

Окисление соединений серы в сернисто-щелочных стоках можно проводить не только с применением катализаторов, но и микробиологическими методами. Одним из перспективных процессов очистки сернисто-щелочных отходов является применение сероокисляющих микроорганизмов. Так, показано, что иммобилизованная на гетерогенных катализаторах накопительная культура сероокисляющих микроорганизмов способна сократить продолжительность очистки в два раза [39]. При этом в качестве носителя в таких каталитических системах могут выступать керамзит и фталоцианин кобальта на полимерной основе серии КС-20. [40].

Процесс окисления в сернисто-щелочных растворах также может быть ускорен в присутствии биостимуляторов и при замене кислорода воздуха на озон [41]. Процесс микробиологической окислительной сероочистки может быть оптимизирован подбором биокатализаторов и режимов работы жидкостного абсорбера [42].

Перспективным решением является производство различных целевых сераорганических продуктов из серасодержащих отходов. Например, известно техническое решение получения γ -оксоалкилсульфилов из сернисто-щелочных отходов и отходов, содержащих ацетофенон, авторами [43]. Показано, что конверсия соединений серы достигает 90-100% при 20-50°C в течение 0,5-5 часов.

Полиметиленсульфид может быть синтезирован в процессе нейтрализации формальдегидом меркаптанов сернисто-щелочных отходов [44].

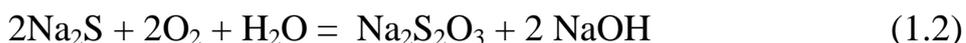
Существенным фактором, определяющим экологическую составляющую процесса переработки сернисто-щелочных отходов является тип соединений серы, который получается после переработки. Теоретически соединения серы могут быть выделены в различных степенях окисления: -2 (сульфиды), 0 (элементарная сера), +4 (сульфиты) и +6 (сульфаты). Однако на практике известно ограниченное количество решений, что предполагает и различные продукты.

Для соединений серы (VI) предлагается перерабатывать переработка соединений серы в серную кислоту [45], которая является многотоннажным химическим продуктом.

Вследствие предельно низкого значения произведения растворимости сульфидов тяжелых металлов, сернисто-щелочные сточные воды могут быть использованы в качестве реагента для осаждения тяжелых металлов и связывания ионов тяжелых металлов в нерастворимые и нетоксичные сульфиды [46]. В этом случае сера из сернисто-щелочных отходов утилизируется в формате сульфидов.

Известно техническое решение по демеркаптанзации сжиженных углеводородных газов Demerger LPG путем гетерогенно-каталитического окисления кислородом воздуха в водно-щелочном экстрагенте меркаптидов в органические дисульфиды и алкилтиосульфونات на катализаторе КСМ-Х, полученном на полимерной основе [47]. В этом процессе одновременно происходит окисление сульфидов в тиосульфаты.

Соединения серы высоких степеней окисления (IV) и (VI) являются значительно менее токсичными с сравнении с сераорганическими соединениями серы (II), на чем основаны многие методы утилизации сернисто-щелочных отходов. Примером такого технического решения может быть способ окислительно-восстановительного превращения сульфид-иона и меркаптанов в тиосульфат натрия в щелочной среде в ходе реакции: [48]:



Окислительные процессы в присутствии катализаторов могут быть существенно ускорены. Например, использование фталоцианина кобальта, как катализатора, позволяет значительно ускорить меркаптидов [49].

Наряду с химическими и физическими способами обезвреживания сернисто-щелочных отходов, известны и биологические методы [50]. Например, обработка сернисто-щелочного отхода бактериями *Thiobacillus denitrificans* приводит к окислению соединений серы (II) до безопасного уровня и открывает возможность повторного использования щелочного раствора. Недостатками данного метода, ограничивающими его применение на практике, являются невысокая производительность окисления бактериями серы (II) и высокие требования по температурным режимам.

Описанные выше способы снижения экологической опасности сернисто-щелочных растворов для реализации на практике требуют существенных и капитальных затрат на создание и пуск материалоемкого оборудования текущих, а эксплуатация приводит к значительным текущим затратам в связи с необходимостью постоянного применении дополнительных реагентов и удаления образующихся побочных продуктов.

Поэтому наиболее перспективным направлением для утилизации соединений серы в сернисто-щелочных отходах можно признать преобразование токсичных соединений серы (II) в соединения серы (IV), обладающие невысокой экологической опасностью.

1.3.2. Утилизация щелочей

Щелочные отходы образуются не только в нефтехимической, но и в других отраслях промышленности. Ежегодно в мире производится около двух миллиардов тонн щелочных остатков в таких отраслях, как производство стали, переработка глинозема и производство электроэнергии на угле, а общий объем производства с момента индустриализации оценивается в 90 миллиардов тонн [51]. Эти отходы часто складываются на полигонах и могут представлять опасность для окружающей среды, если допустить образование пыли или если дождевая вода проникает в отходы.

Наряду с выделением очищенной щелочи из сернисто-щелочного раствора и возвращения ее в цикл сероочистки, такой раствор может представлять интерес с точки зрения превращения его в различные новые продукты. При этом в процессе переработки серосодержащие примеси могут быть утилизированы в безопасные соединения. Экономическая целесообразность такого технического решения будет определяться маркетингом получаемых продуктов и спросом на них. Гидротермальное вскрытие растворами щелочей кремнийсодержащих горных пород с получением высокомолекулярных полисиликатов, как основы для стекольной шихты, является одним из известных решений по применению растворов гидроксида натрия [52].

В этом смысле гидроксид натрия является источником Na_2O для введения последнего в состав различных силикатных стекол [53]. Наличие в щелочном сырцовом растворе соединений серы имеет дополнительное преимущество при производстве стекол ячеистой структуры по причине традиционного использования серосодержащих составов шихты при производстве стекол [54].

Дополнительным обстоятельством в пользу применения сернисто-щелочных отходов при производстве стекла и керамики может быть тот факт, что при высокотемпературной обработке шихты большинство промышленных отходов превращаются в экологически безопасные керамические продукты [55]. Можно предполагать, что получение силикатных стекол с использованием сернисто-щелочного раствора в качестве источника Na_2O приведет к окислению токсичных сераорганических соединений серы (II) до относительно менее экологически опасного оксида серы (IV), а щелочная составляющая раствора в виде гидроксида натрия войдет в состав стеклообразного материала после отщепления воды.

1.3.3. Силикатные сорбенты для жидких нефтепродуктов, как возможные продукты переработки сернисто-щелочных отходов

Стеклообразный материал, полученный при утилизации щелочной компоненты сернисто-щелочного раствора может потенциально найти применение в качестве сорбента нефтехимических продуктов вследствие высокой адгезии органических соединений к силикатным стеклам. Сорбция органических веществ нефтехимического и химического происхождения может считаться одним из наиболее эффективных методов очистки водоемов. Преимуществами метода являются его высокая скорость, простота исполнения, сравнительно низкие трудо- и энергозатраты, а также безопасность подавляющего большинства сорбентов для людей и объектов окружающей среды [56].

К настоящему времени известно большое количество сорбентов, отличающихся, как свойствами, так и происхождением. В качестве сорбентов предлагается широкий круг материалов, например, активированные угли,

природные цеолиты, природные горелые породы, хлопкосодержащие сорбенты [57].

Широкое применение получили сорбенты на основе отходов растительного происхождения, которые показывают высокие сорбционные характеристики, как для индивидуальных органических веществ, так и для смесей типа нефтепродуктов. Так сорбент на основе абрикосовых косточек исследован для извлечения красителя метиленового голубого из водных сред [58]. Выявлена максимальная сорбционная емкость материала - 0,58 ммоль/г (185,6 мг/г). В рамках мономолекулярных и полимолекулярных моделей адсорбции рассчитана изотерма в рамках моделей Ленгмюра и Дубинина-Радускевича.

Измельченная скорлупа грецкого ореха *Juglans regia* может быть применена в качестве сорбента для удаления различных загрязняющих компонентов из водных растворов, в частности нефтепродуктов [59]. Изотермы сорбции адекватно соответствуют модели Ленгмюра, а кинетика процесса может быть описана уравнением псевдвторого порядка.

В качестве недорогого сорбента нефтепродуктов предлагается листовая опад деревьев рода конского каштана *Aesculus hippocastanum* L. [60]. Конский каштан широко распространен и производит значительное количество листового опада. Так, примерно пять тысяч каштановых деревьев растет на территории жилого поселения с населением около четырехсот тысяч человек. Установлено, что нефтеемкость каштанового опада зависит от размера частиц сорбционного материала, длительности контакта и условий его термической обработки каштанового опада [61]. Установлено, что максимальная сорбционная емкость по дизельному топливу составляет 7,17 г/г.

Показана возможность увеличения сорбционной емкости по нефтепродуктам материалов на основе соломы овса воздействием на исходный материал высокочастотной плазмой при пониженном давлении и обработкой кислотными химическими реагентами [62]. Обработка растительных сорбентов кислотами путем обработки поверхности кислотами приводит к улучшению сорбционных свойств. Так обработка коры акации ушковидной *Acacia auriculiformis*

слабоконцентрированными растворами серной, азотной и фосфорной кислотами приводит способствует росту максимальной сорбционной ёмкости [63].

Неорганические материалы обладают в сравнении с органическими в процессах сорбции нефтепродуктов тем преимуществом, что имеется возможность их термической регенерации.

Наиболее известным и исторически одним из первых неорганических сорбентов следует считать уголь. Традиционно углеродные сорбенты рассматриваются и высокоэффективными сорбентами нефтепродуктов [64].

Многокомпонентные загрязнения могут быть удалены из водной среды сорбентами, у которых развита внутренняя поверхность и структура и размер пор соответствуют размерам и геометрии извлекаемых молекул. В этом случае процесс обеспечивается использованием сочетанием различных видов углей [65].

Углеродные сорбенты для сорбции нефтепродуктов в ряде случаев получают из отходов. Например, пиролиз отходов поликарбонатов позволяет получать сорбционные материалы для сбора нефтепродуктов [66], не уступающие промышленным маркам активных углей и могут быть использованы для глубокой очистки сточных вод нефтехимических предприятий.

Недостатком сорбентов на основе активированных углей является их высокая стоимость и необходимость дальнейшей регенерации или утилизации, что значительно удорожает процесс водоочистки. Кроме того, при регенерации таких сорбционных материалов образуются вторичные токсичные отходы, которые тоже создают экологические проблемы.

Поэтому особое внимание исследователей в ряду неорганических сорбентов привлечено к силикатным материалам, которые не подвержены биологическому и термическому разложению и могут применяться многократно.

Силикатные материалы обычно обладают высокой адгезией к органическим соединениям. Поэтому представляется перспективным их использование для сорбции нефтепродуктов. В работе [67] изучалась возможность для ликвидации с водной поверхности разливов нефтей использования отходов производства минеральной ваты, получаемой из природного минерала габбро-диабазы и

показано, что отход от производства минеральной ваты обладает высокими показателями нефтепоглощения до 8-10 г/г.

Вследствие высокой сорбционной емкости керамзита по отношению к нефтепродуктам, этот гранулированный материал может быть использован для предотвращения разлива и горения нефтепродуктов, существенно снижая коэффициент растекания при аварийных разливах нефтепродукта [68], снижения испарения и способствуя гашению пламени горючей жидкости [69].

Однако силикатные сорбенты, наряду с высокими сорбционными свойствами, как и многие другие сорбенты, обладают существенным недостатком, заключающемся в низкой плавучести. Причем низкая плавучесть характерна и для самого сорбента, и для продукта, получаемого при сорбции на него нефтепродуктов. В результате при использовании таких сорбентов происходит загрязнение дна и прибрежной полосы водоемов. Для предотвращения такого явления предлагается применять нетканые материалы и изделия на их основе для сбора и локализации в водоемах нефтепродуктов описанным сорбционным методом [70].

Считается, что использование сорбентов, обладающих невысоким удельным весом и соответственно высокой плавучестью, является более предпочтительным техническим решением, потому что позволяет предотвратить загрязнение дна водных объектов в ходе сбора нефтехимических загрязнений. Например, применение резиновой пыли, полученной из отработанных автомобильных покрышек, показал высокие эксплуатационные качества в условиях сбора нефтепродуктов в Каспийском море [71]. В случае применения резиновой крошки в качестве сорбента для очистки поверхности воды от нефти и нефтепродуктов, данный сорбент оказывается легче воды, плавает по поверхности и, собирая нефть и нефтепродукты, образует агломерат.

Очевидно, что с экологической точки зрения применение плавающих сорбентов имеет неоспоримое преимущество перед тяжелыми сорбентами, заключающееся в том, что облегчен их дальнейший сбор и утилизация. В то же

время, как тяжелые сорбенты опускаются на дно водоема и либо остаются там для дальнейшей биодеструкции, либо их сбор затруднен технически. Поэтому различные пенополимерные сорбенты предлагаются для решения задачи сбора нефтепродуктов с поверхности воды. Так предложены [72] на основе полипропилена пенополимерные сорбенты для эффективной сорбиции нефти и нефтепродуктов с водной поверхности. Нефть и мазут лучше сорбируют сорбенты с низкой объемной массой, а сорбенты с высокой объемной массой - дизельное бензин и топливо.

Для снижения стоимости и увеличения сорбционной емкости легких ячеистых полимерных сорбентов описано добавление наполнителей в ячеистый полимерный материал, например, авторы использовали хитин в количестве до 50 % в пенополиуретане [73]. Установлено, что эластичный сорбент, содержащий 10 % хитина с размером частиц 1-3 мм, обладает наилучшей по отношению к нефти поглощающей способностью, составляющей 13,13 г/г.

Такой сорбент, помимо очевидной характеристики плавучести, должен соответствовать требованиям возможности многократной регенерации, безопасной утилизации и относительно невысокой стоимости. Силикатные ячеистые стекла в полной мере могут удовлетворять указанным критериям вследствие присущей им невысокой плотности, которая обеспечивает хорошую плавучесть, а также по причине термической и химической устойчивости, допускающей многократное применение после термической регенерации.

Легковесные силикатные изделия обладают, аналогично вспененным полимерам, тем преимуществом, что могут располагаться на поверхности воды или нефтепродуктов. К таким легким силикатным материалам следует отнести прежде всего ячеистое стекло или пеностекло, которое, вследствие невысокого удельного веса и химической устойчивости, может применяться в качестве плавающего слоя на поверхности резервуаров с нефтепродуктами, предотвращая их испарение [74, 75].

Легкие ячеистые стеклянные материалы продемонстрировали высокую эффективность в качестве сорбентов нефтепродуктов [76]. В представленных

исследованиях пеностеклянный щебень, произведенный путем дробления блочных изделий, производства ООО «Гомельстекло» с размером фракции 3-8 мм рассматривается как сорбент нефтепродуктов [77]. Отмечается технологичность такого сорбента, эффективность сбора с поверхности и возможность регенерации.

Дополнительным аргументом в пользу получения ячеистого стекла из сернисто-щелочных отходов служит тот факт, что вспененные силикатные стекла имеют достаточно широкие допуски по концентрации примесей в составе стекла и поэтому могут изготавливаться из отходов. Например, предложено использовать различные виды крупнотоннажных промышленных отходов для получения пеностекла [78].

Кроме того, ячеистое стекло обладает развитой поверхностью по сравнению с монолитным стеклом, даже с учетом частичной замкнутости пор. Известно, что традиционно для большинства сорбентов рост нефтеемкости возможен при развитой пористой структуре и удельной поверхности. Обычно пористая структура характеризуется тремя типами: глобулярной закрытой, глобулярной открытой и волокнистой [79]. Поэтому поровая структура ячеистого стекла может быть направленно сформирована для оптимизации сорбционных свойств и плавучести.

Таким образом, силикатные стекла для использования в качестве сорбентов нефтепродуктов должны обладать малым удельным весом и развитой поверхностью, поэтому следует рассмотреть технологические особенности получения таких сорбентов, особенно с применением в качестве исходного реагента раствора щелочи.

1.3.4. Получение легких гранулированных силикатных материалов с применением щелочи в сырье

Производство ячеистых или вспененных материалов из отходов стекла следует рассматривать не только с точки зрения получения ценных материалов с комплексом востребованных свойств, таких, как низкая теплопроводность и плотность при сравнительно высокой прочности [80], но и как пример

эффективного использования возобновляемых ресурсов. С этой точки зрения, процесс получения ячеистого стекла из твердых отходов различного химического состава [81] можно рассматривать, как экономически и экологически эффективный процесс проблемы утилизации промышленных отходов.

По традиционной технологической схеме использования сульфат-иона в качестве восстановителя для окисления углерода происходит образование токсичных сероводорода и сульфидов при производстве ячеистого стекла [82]. Получаемый в результате этого процесса пеноматериал имеет темную, вплоть до черного цвета, окраску, что несомненно снижает его привлекательность для потребителей, а, кроме того, полученные изделия нельзя считать экологичными вследствие присутствия в их составе опасных соединений серы S^{2+} . Использование в качестве альтернативного газообразователя паров воды может решить эту проблему [83, 84] и привести к синтезу экологически безопасного материала с низким удельным весом. Гранулированное ячеистое стекло может быть изготовлено в виде гранул широкого фракционного состава. Формирование сырцовых гранул для получения гранулированного ячеистого стекла производится с применением различных связок, как это принято для создания композиционных изделий с иными наполнителями на основе оксида кремния в различных формах.

Среди гранулированных насыпных материалов ячеистое стекло является одним из наиболее безопасных и долговечных материалов при высоких прочностных характеристиках и невысокой плотности. Технологическая последовательность операций при производстве гранулированного ячеистого стекла была впервые изложена в упомянутой монографии Б.К. Демидовича, но применяется в практически неизменном виде до сегодняшнего дня. Помимо монографии, Б.К. Демидович с соавторами описали способ получения гранулированного ячеистого материала в авторском свидетельстве Примерно в то же время, на способ получения гранулированного пеностекла было получено авторское свидетельство [85].

На практике одним из ранних производств гранулированного ячеистого материала был запущен завод в Омске [86], где в основу технологической схемы были положены патенты [87, 88]. Начиная с данного производства, неизменными операциями при производстве сырцовых гранул являлись гранулирование высокодисперсного порошка стекла с водным раствором жидкого стекла и сушка полученных окатыванием гранул.

Для успешного выделения газов при температурах термопластичности стекла необходимо наличие в исходном стекле сульфат-иона, который выступает в роли окислителя углерода, добавляемого в порошковую композицию. Реакция описывается следующим образом [89]:



В случае малого содержания в композиции водяных паров сульфат-ион переходит в результате реакции в сульфид-ион по реакции:



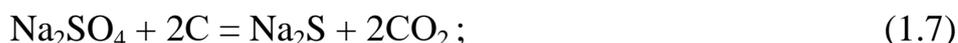
В результате в готовом пеностекле на весь срок его жизненного цикла оказывается сохраненным сульфид, который при малейшем повреждении материала подвергается гидролизу парами воды из воздуха и немедленно ощущается характерный запах сероводорода даже у старого изделия из пеностекла.

Известно, что силикатные стекла могут выделять воду до температур пиропластичного состояния стекла и даже выше. Поэтому ряд исследований было направлено на использование паров воды в качестве газообразователя процесса получения ячеистого стекла. Кроме того, известно, что пары воды при температурах получения пеностекла обладают свойствами окислителя по отношению к углероду, что используется в процессах паровой конверсии. Поэтому предположение о возможности использования паров воды для окисления углерода и увеличения объема выделяющихся газов и управления свойствами получаемой композиции представляется перспективным.

Отдельно следует остановиться на сырье для ячеистого стекла. Если в большинстве случаев авторы рассматривают натрий-кальциевые силикатные

стекла, то наряду с этим сырьем часто встречается свинецсодержащее стекло, что связано с задачей утилизации электронно-лучевых трубок и борсодержащего стекла, поступающего в виде отходов от медицинского и электронного оборудования. Поэтому можно всячески приветствовать переработку смешанных отходов стекла и даже стекообразного шлака после мусоросжигающего завода, как описано, например у авторов [90], когда за основу применяется шлак после плазменной гизификации твердых бытовых отходов.

Однако общепризнанным фактом является возможность получения силикатных стекол, как безводных силикатов, путем сплавления оксида кремния в различных формах с солями натрия и кальция так, что кислотные остатки удаляются из расплава в виде газов. Традиционно в качестве источника в силикатном стекле SiO_2 рассматривается кварцевый песок, а Na_2O и CaO поступают в формате соды, реже в виде сульфата натрия, и мела. В результате химические реакции, протекающие при синтезе силикатного стекла описываются следующим образом [91]:



Однако источником Na_2O в силикатном стекле может быть гидроксид натрия. Причем в случае синтеза стекла с ячеистой структурой и необходимости газовыделения в виде водяного пара и вспенивания композиции этими парами, не имеет принципиального значения происхождение гидроксид-иона в композиции, где он мог оказаться, как в ходе гидратации полисиликатов поверхности стекла, так и в результате внесения в композицию в составе индивидуального гидроксида. Вариант с гидратации поверхности стекла описан еще в классической монографии Демидовича Б.К., когда описана длительная гидротермальная обработка дисперсного стекла. В книге представлены результаты экспериментов, когда пребывание в течение нескольких суток высокодисперсного стекла в горячей воде приводит к образованию материала, который при термообработке до

термопластичного состояния стекла образует силикатную стеклянную пену даже без добавления в композицию дополнительных газообразователей. К сожалению, автор не идет дальше и не развивает идею, выделяя пары воды в газообразователь, способный самостоятельно вспенивать силикатную композицию в пиропластичном состоянии.

Тем не менее, гидроксо-группы можно рассматривать одновременно, как основу для газообразования и как источник Na_2O в стекле при синтезе ячеистых стекол гидроксида натрия и оксида кремния аморфной структуры. Реакции, притекающие при газообразовании, в общем случае могут быть описаны следующим образом [92]:



В этом случае пары воды обладают окислительными свойствами по отношению к углероду, присутствующему в системе, что увеличивает объем выделяющихся газов в соответствии с реакциями:



В результате открывается возможность регулировать количество образующихся газов и соответственно управлять плотностью синтезируемого ячеистого материала [93] и использования на практике [94].

В случае использования гидроксида натрия в сырье термообработка смеси приводит к связыванию оксида натрия в силикат с оксидом кремния, а остаток гидроксида формирует пары воды, удаляемые из расплава. Поэтому нахождение в исходной композиции оксида кремния и гидроксида натрия приводит не только к образованию полисиликата натрия, которое можно рассматривать как дополнительное стекло, но и образует экологически безопасный газообразователь – пары воды [95]. Пары воды являются газообразователем в силикатной системе и в том случае, если композиция содержит не смесь аморфного оксида кремния и гидроксида натрия, но и раствор жидкого стекла. В этом случае также получается легкие силикатные ячеистые структуры [96].

Гидротермальную обработку тоже можно рассматривать, как введение в исходную смесь гидроксида натрия, вследствие гидролиза полисиликата натрия на поверхности стекла и образования гидроксида натрия. Поэтому натрий-кальциевое силикатное стекло обладает гидротермальной активностью, что особенно проявляется при переходе к порошкам стекла высокой дисперсности. Это свойство можно применять при переработке вторичного стекла в разнообразные материалы [97, 98]. Обработка стекла при высоких давлении и температурах приводит к гидратации силикатов, которые, в свою очередь, при термообработке выделяют пары воды, что ведет к вспениванию композиции, находящейся в термопластичном состоянии. Состав композиции и условия ее предварительной гидротермальной обработки определяют температурный интервал удаления паров воды и вспенивания материала. Экспериментально показано [99, 100], что натрий-кальциевое силикатное стекло, подвергнутое предварительно гидротермальной обработке, вспенивается при нагревании выше 650°C.

Образование при гидратировании и дегидратировании полисиликатных композиций можно рассматривать, как синтез полимерных соединений переменного состава, то есть формально нестехиометрических. Поэтому полисиликатные соединения не подчиняются правилу фаз Гиббса и выделение паров воды из них происходит в широком интервале температур. С практической точки зрения это открывает возможность не только проводить синтез ячеистого стекла за счет удаления паров воды в широком диапазоне температур, но и снижать температуры газообразования и синтеза. Так, открывается возможность использования стекла более или менее термопластичных, чем традиционное натрий-кальциевые стекла. Предлагается, например, применять стекло $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$ [101].

Ячеистый материал может быть получен при термообработке стекла, предварительно подвергнутого под давлением гидротермальной обработке при относительно невысокой температуре. В этом случае заметное газообразование наблюдается начиная с температуры 150°C, а при повышении температуры до

200°C интенсивность газообразования становится так велика, что вызывает резкое снижение плотности получаемого материала ниже 400 кг/м³.

Получение гранулированного ячеистого стекла на практике может быть основан на использовании паров воды при вспенивании композиции в термопластичном состоянии [102]. Для этого механохимическое воздействие на материал в дисперсном состоянии в течение длительного времени приводит к гидратации силикатного стекла.

Поэтому возможен рост газообразования в силикатном термопластичном материале вследствие окислительно-восстановительного процесса между углеродом и парами воды. Пары воды имеют более низкую окислительную способность в сравнении с традиционным для технологии ячеистого стекла сульфат-ионом, но в пользу применения паров воды в качестве окислителя углерода говорит тот факт, что в этом случае окислитель находится в газовой фазе и более доступен для реакции, что существенно отличает процесс от топахимической реакции в традиционном исполнении. В случае использования сернисто-щелочных отходов в качестве источника гидроксида натрия при синтезе стекла, в сырьевую композицию по определению попадают органические соединения, как часть сераорганических веществ.

Поэтому можно предположить, что реакции окисления органических соединений и образующегося из них углерода парами воды приведет к увеличению газообразования в системе при термообработке и, как следствие, уменьшению кажущейся плотности образующихся силикатных материалов ячеистой структуры.

Поэтому сернисто-щелочные отходы, содержащие одновременно гидроксид натрия и органические соединения, можно рассматривать как перспективный сырьевой компонент при синтезе легкого силикатного сорбента нефтепродуктов в формате легкого ячеистого стекла.

1.4. Выводы по главе

Сернисто-щелочные отходы являются одним из крупнотоннажных отходов химических и нефтехимических производств и образуются при очистке пиролизических газов от сероводорода и диоксида углерода раствором гидроксида натрия. Стоки формируются на ряде процессов: при очистке сжиженных газов, в производстве низших олефинов, при очистке керосиновых и бензиновых фракций и ряде других процессов нефтехимии. Сернисто-щелочные отходы обладают двумя источниками экологической опасности: они содержат токсичные соединения серы (II), преимущественно сераорганического типа и обладают высоким рН, обусловленным высоким содержанием в растворе гидроксида натрия. Поэтому сброс этих отходов в окружающую среду недопустим даже при условии разбавления и сернисто-щелочные отходы требуют обязательной утилизации с получением безопасных продуктов.

Известные методы утилизации сернисто-щелочных отходов основаны на создании сложных в эксплуатации материалоемких установок при высоких капитальных затратах, а также на использовании дополнительных реагентов и необходимости утилизации образующихся побочных продуктов, что ведет к росту текущих затрат. Поэтому наиболее перспективным направлением для утилизации соединений серы в сернисто-щелочных отходах можно признать преобразование токсичных соединений серы (II) в соединения серы (IV), обладающие невысокой экологической опасностью, а преобразование щелочи в силикатные стекла.

Можно предположить, что получение силикатных стекол при использовании сернисто-щелочных отходов в виде сырья приведет не только к синтезу экологически безопасного силикатного стеклообразного материала, но и вызовет в процессе термообработки окисление соединений серы (II) до относительно менее токсичного оксида серы (IV).

В то же время, силикатные материалы для используются в качестве сорбентов нефтепродуктов, причем ячеистые стекла обладают преимуществом, заключающемся в малом удельном весе и развитой поверхности. Поэтому сернисто-щелочные отходы, содержащие одновременно гидроксид натрия и

органические соединения, можно рассматривать как перспективный сырьевой компонент при синтезе легкого силикатного сорбента нефтепродуктов в формате легкого ячеистого стекла.

Исходя из всего вышеизложенного в данной работе предполагается:

- определить уровень токсикологической опасности сернисто-щелочных отходов и обосновать способ их утилизации;
- обосновать выбор технического решения по утилизации сернисто-щелочных отходов их термообработкой с аморфным оксидом кремния с получением экологически безопасного силикатного материала и преобразованием соединений серы (II) в оксид серы (IV);
- разработать технологическую схему утилизации сернисто-щелочных отходов с получением экологически безопасного материала;
- выявить условия получения легкого ячеистого силикатного материала при утилизации сернисто-щелочных отходов;
- обосновать возможность использования полученного легковесного силикатного материала в качестве сорбента нефтепродуктов;
- обосновать возможность применения легкого гранулированного материала в качестве заполнителя при получении легких композиционных материалов.

Глава 2. Материалы и методики исследований и экспериментов

2.1. Материалы и методики приготовления опытных образцов

Исследованные в данной работе сернисто-щелочные стоки по данным химического анализа в своем составе содержали 7,5÷9,6 масс.% гидроксида натрия и 1,2÷1,6 масс.% серы (II) для различных партий. Для исследований был взят сернисто-щелочной раствор с концентрацией 8,6 масс. % гидроксида натрия и 1,4 масс. % серы (II). Плотность раствора составляет 1,094 кг/м³.

Силикагель КСКГ применялся в качестве модельного пористого аморфного оксида кремния для исследования взаимодействия с сернисто-щелочным раствором.

Трепел Потанинского месторождения (Челябинская область) применяли в качестве природного аналога аморфного оксида кремния. Усредненный химический состав данного трепела соответствовал следующим показателям (масс.%):

SiO ₂	-	76,2
Al ₂ O ₃	-	9,3
Fe ₂ O ₃	-	4,1
CaO	-	1,1
MgO	-	1,0
SO ₃	-	0,3

2.2. Определение токсичности

Определение класса водных растворов и водных вытяжек осуществляли в соответствии с общепринятой «Методикой определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодovitости дафний» Федеральный реестр (ФР) ФР.1.39.2007.03222 и на основании «Методики определения токсичности вод, водных вытяжек из почв, осадков, сточных вод и отходов по изменению уровня флуоресценции хлорофилла и численности клеток водорослей» Федеральный реестр (ФР) ФР.1.39.2007.03223.

Методика ФР.1.39.2007.03222 базируется на определении изменений плодовитости и смертности дафний (*Daphnia magna* Straus, Cladocera, Crustacea) под воздействием веществ, оказывающих токсическое действие и находящихся в анализируемой водной среде, в сравнении с культурой в контрольных пробах, не имеющих в своем составе токсических веществ.

Методика ФР.1.39.2007.03223 базируется на выявлении темпа уменьшения численности и снижения уровня флуоресценции хлорофилла клеток водорослей в результате воздействия токсических веществ, находящихся в тестируемом водном растворе, водной вытяжке из осадков сточных вод, почв или отходов в сравнении с культурой в контрольных пробах, не имеющих в своем составе токсических веществ.

2.3. Электронно-микроскопические исследования

Электронномикроскопические исследования проводили на микроскопе Hitachi S-3400N.

2.4. Исследования кинетики расширения

Процесс расширения заготовки силикатной композиции исследовали на примере заготовок, изготовленных из порошков стекла и трепела и затворенных сернисто-щелочным раствором или его химическим аналогом. Заготовку располагали на металлической пластине неподвижно в нагретой до требуемой температуры муфельной печи и следили за перемещением фронтальной части заготовки. Установка для исследования расширения заготовок схематично показана на рис. 2.1.

Для предотвращения спекания расплава стекла с металлической поверхностью опорной пластины, последняя была предварительно покрыта каолином. Задняя поверхность заготовки располагали вплотную к опоре на задней стенке печи, чтоб зафиксировать заготовку и предотвратить ее перемещение назад. Термопара, закрепленная в задней стенке печи, контролировала температуру поверхности заготовки. Расширение заготовки по смещению

передней стенки заготовки фиксировали через отверстие в передней стенке печи лазерным дальномером.

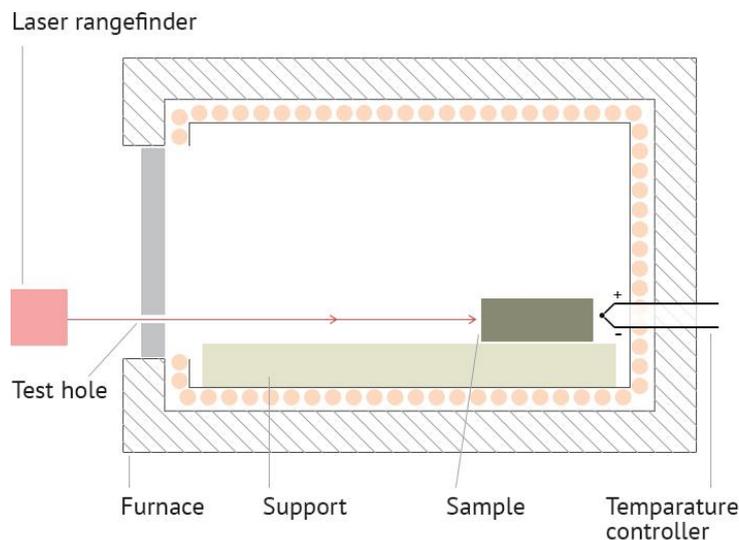


Рис. 2.1 Схема установки для контроля расширения образцов ячеистого силикатного материала

Предложенная методика позволяет осуществлять контроль в режиме реального времени линейных размеров образца вне жесткой формы, а значит выявить кинетические характеристики процесса расширения. В результате найдены зависимости линейного расширения заготовок от времени термообработки. Методически приняли за время старта измерений момент, когда температура, фиксируемая термопарой, прислоненной к поверхности образца, достигала значения, на пять градусов, от температуры, фиксируемой в печи.

2.5. Синхронная дифференциальная термогравиметрия

Исследования синхронная дифференциальной термогравиметрии, в зависимости от поставленной задачи, проводили в воздушной атмосфере или в аргоне. Условия первого варианта приближены к термическому окислению или сжиганию. В случае с аргонем процесс идентичен пиролизу.

Таким образом, термогравиметрический анализ позволяет моделировать в лабораторных условиях различные термические методы уничтожения и переработки отходов. В ходе экспериментов исследовали влияние различных условий термообработки композиций с сернисто-щелочными отходами на

процессы, происходящие с компонентами и выявляли состав образующихся газообразных веществ.

Исследования проводили на установке синхронного термического анализа Netsch STA449 F1 Jupiter, обеспечивающего одновременную запись данных термогравиметрии (ТГ, ДТГ) и дифференциальной сканирующей термогравиметрии (ДСК). Параллельно отходящие газы анализировались на масспектрометре QMS 443 Aëolos.

Требуемые условия динамической атмосферы обеспечивались, в зависимости от задачи, сухим аргоном или воздухом со скоростью 20-40 мл/мин. Коррекцию базовых линий осуществляли по стандартным эталонам и методикам.

Применение метода синхронного термического анализа дает возможность одновременно в одном приборе при загрузке одного образца проводить как калориметрическое, так и термогравиметрическое исследование. Очевидным преимуществом такого исследования являются идентичность условий для двух взаимодополняемых методов, что включает одинаковые условия нагрева образца, атмосфера анализа, скорость газового потока и условия теплопередачи между образцом и тиглем, а также сенсора с тиглем.

2.6. Методика определения нефтеемкости и влагоемкости

Исследование влагоемкости и нефтеемкости проводили в соответствии с ТУ 214-10942238-03-95 при 20°C. В качестве материала для сорбции было выбрано гранулированный ячеистый материал фракционного состава 1,25÷2,5 мм, имеющий насыпную плотность 230 кг/м³.

2.7. Определение прочностных характеристик гранул

Определение прочностных характеристик гранул было проведено на оборудовании «Центр экспериментальной механики» Центра коллективного пользования Пермского Национального исследовательского политехнического университета. Прочностные и деформационные свойства композиционных материалов проводили с использованием электромеханической универсальной

системы Instron 5982 сопряженной с высокоточным видеоэкстензометр ($\pm 2\text{мкм}$) для определения перемещений и с высокоточным независимым датчиком нагрузки, обеспечивающим уровень $\pm 100\text{кН}$ при точности измерения нагрузки 0.4% от измеряемой величины в диапазоне от 1% до 100% номинальной мощности датчика нагрузки.

Глава 3. Экологическая опасность сернисто-щелочных отходов и снижение класса опасности

При образовании сернисто-щелочных растворов кислые газы поглощаются раствором щелочи с протеканием следующих реакций. Метилмеркаптан при абсорбции щелочью образует метилмеркаптид:



Из сероводорода получается сульфид:



Обычно присутствующий в газах оксид углерода (IV) абсорбируется щелочью с образованием карбонатов:



Дополнительно в составе газов содержатся серосодержащие примеси такие, как сероуглерод CS_2 , высшие меркаптаны и сульфоксид углерода COS . В результате процесса абсорбции щелочью высшие меркаптаны, как и метилмеркаптан, превращаются в меркаптиды, а сульфоксид углерода и сероуглерод образуют карбонаты и сульфиды. Дополнительно композиция образует более сложное химическое строение в ходе гидролиза и равновесия между нейтральными и кислыми анионами. Однако соединения серы неизменно остаются в степени окисления (+2) и представляют высокую опасность для объектов окружающей среды.

Поэтому наиболее простым методом снижения токсической опасности сернисто-щелочных отходов является окисление соединений серы (II) до оксида серы (IV).

Наличие в сернисто-щелочных отходах щелочи обуславливает их второй источник опасности. Нейтрализация щелочей возможна при их взаимодействии с аморфным оксидом кремния, как было выявлено в ходе литературного обзора. Поэтому метод нейтрализации щелочи, входящей в состав сернисто-щелочных отходов, путем взаимодействия с аморфным оксидом кремния было предложено положить в основу процесса утилизации. При этом предполагалось, что

термообработка композиции позволит окислить токсичные соединения серы (II) до менее токсичного оксида серы (IV).

3.1. Токсикологические исследования материалов

На первом этапе была исследована токсикологическая опасность исходного сернисто-щелочного отхода и продукта взаимодействия этого раствора с аморфным оксидом кремния, в качестве которого выбрали природный минерал – трепел. Из трепела и сернисто-щелочного раствора методом окатывания получили гранулированный материал.

Приготовление гранул осуществляли путем смешения порошка трепела и сернисто-щелочного раствора, на 1000 г трепела добавляли 400 г сернисто-щелочного раствора и окатывали гранулы в тарельчатом грануляторе.

Исследование токсикологической опасности исходного сернисто-щелочного раствора и полученных гранул проводили в соответствии со стандартными методиками:

- определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний (ФР. 1.39.2007.03222)
- определения токсичности вод, водных вытяжек из почв, осадков сточных вод и отходов по изменению уровня флуоресценции хлорофилла и численности клеток водорослей. (ФР. 1.39.2007.03223).

Протококковые зеленые водоросли *Scenedesmus quadricauda* (Turp). Breb. и низший ракообразный *Daphnia magna* St. применяли в качестве тест-объектов. В качестве тест-реакций контролировали численность клеток *Scenedesmus quadricauda* под влиянием токсичных компонентов, находящихся в изучаемом растворе в сравнении с контрольным раствором и гибель от 50% и выше *Daphnia magna* под влиянием токсических компонентов находящихся в изучаемом растворе в сравнении с контрольным раствором.

Анализы биотестирования проводили в условиях, соответствующих принятым в методиках границам оптимальных значений в части температуры, кислотности среды, качества воды и концентрации растворенного кислорода.

Был проведен токсикологический анализ четырех образцов:

- 1 – исходный сернисто-щелочной раствор;
- 2 – материал гранулированного типа, полученный окатыванием 100 г трепела Потанинского месторождения и 40 г сернисто-щелочного раствора;
- 3 – материал гранулированного типа, по п.2, подвергнутый термообработке при 450°C на воздухе;
- 4 - материал гранулированного типа, по п.2, подвергнутый термообработке при 700°C на воздухе

Фотография гранулированного образца 3 приведена на рис. 3.1.

Обработка гранул при температуре 700°C приводит к термическому разложению органических соединений, сопровождаемому образованием пироуглерода, в результате чего гранулы приобретают темный цвет. Фотография таких гранул приведена на рис. 3.2.



Рис. 3.1. Фото гранул образца 3



Рис. 3.2. Фото гранул образца 4

Помимо темного цвета у гранул наблюдается блеск поверхности, характерный для стеклообразных материалов. Можно предположить, что в результате термообработки органические соединения окислились до оксида серы (IV), а гидроксид натрия перешел в состав полисиликата. В этом случае можно предполагать отсутствие токсичности у термообработанных композиций, что было подтверждено токсикологическим анализом.

В Таблице 3.1. приведены результаты токсикологического анализа полученных образцов. Из результатов, представленных в Таблице 3.1. следует, что предложенный способ адсорбции трепелом сернисто-щелочного раствора с грануляцией и термообработкой полученного гранулированного материала выше 700°C приводит к образованию безопасного силикатного материала, безопасного для окружающей среды. Вероятно соединения серы (II) окисляются до оксида серы (IV). Предел прочности материала, термообработанного при 700°C составляет 27 МПа, что позволяет перевозить и складировать его без разрушения гранул. Полученный силикатный гранулированный материал может быть без ограничений складироваться без дополнительных мероприятий вследствие отсутствия у него опасных свойств.

Таблица 3.1.

Условия получения образцов и результаты их токсикологического анализа

Образец	Подготовка образца	Результаты анализа на водорослях	Результаты анализа на дафниях	pH 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, прокаленные 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, прокаленные 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»)

На основании полученных результатов токсикологического исследования можно заключить, что нейтрализация трепелом сернисто-щелочного раствора с последующим гранулированием и термообработкой продукта выше 700°C приводит к образованию безопасного для окружающей среды гранулированного материала, что допускает его размещение в окружающей среде без ограничений.

3.2. Термогравиметрические исследования

Для проведения исследований взаимодействия сернисто-щелочных отходов с аморфным оксидом кремния и выявления химических превращений соединений серы (II) провели термогравиметрические исследования, совмещенные с масс-спектрометрией отходящих газов.

В качестве модельной смеси был исследован продукт взаимодействия сернисто-щелочных стоков с силикагелем КСКГ. По данным химического анализа реальные сернисто щелочные стоки содержали в своем составе 1,4 масс. % серы (II) и 8,6 масс. % гидроксида натрия.

Для приготовления образца 3,0 мл сернисто-щелочного раствора было поглощено 10,0 г силикагеля без видимых остатков свободной жидкости. Результаты термогравиметрического анализа образца приведены на рис. 3.3.

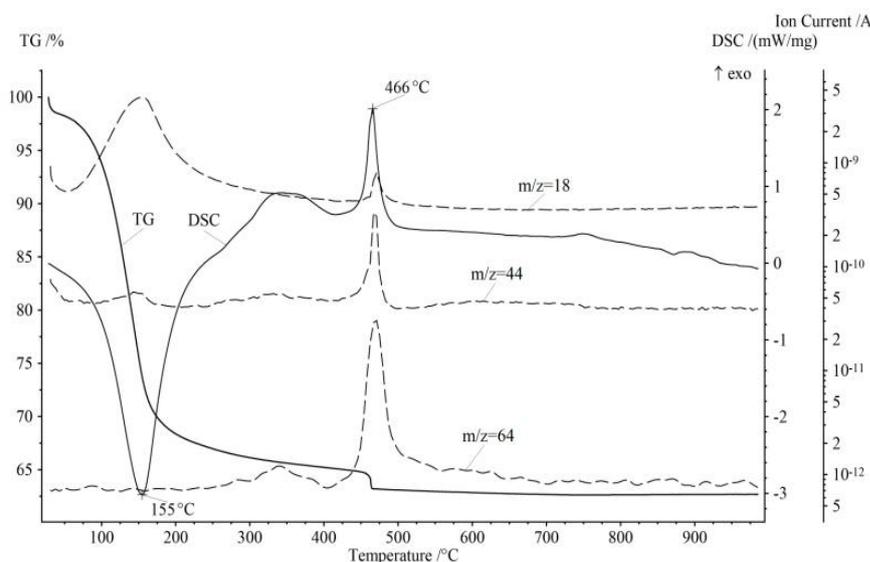
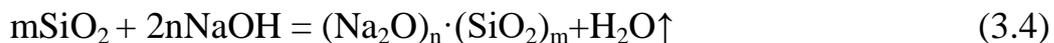


Рис. 3.3. Результаты термогравиметрии, синхронной с масспектрометрией образца силикагеля с адсорбированным сернисто-щелочным раствором

Термообработка образца приводит к удалению свободной физической воды в температурном интервале до 100÷250°C с максимумом при 155°C, что сопровождается экзотермическим эффектом и синхронным пиком выделения воды на зривой ионного тока $m/z=18$. В описываемом температурном интервале происходит незначительное выделение углекислого газа, о чем свидетельствует незначительный пик ионного тока $m/z=44$. Этот эффект согласуется с описанными выше процессами регенерации сернисто-щелочного раствора по известным технологическим схемам. Ионные токи сероводрода и метилмеркаптана $m/z=34$ и $m/z=48$ в проведенном анализе не превышают фоновых величин, что подтверждает, что при невысоких температурах сера (II) продолжает оставаться связанной в форме сульфидов и меркаптидов.

Наиболее интенсивные химические преобразования происходят в узкой температурной области 450÷510°C при максимуме 466°C. Экзотермический эффект предполагает происходящий в этих условиях процесс окисления, что подтверждается выделением оксидов серы (IV) и углерода (IV) с соответствующими пиками на ионных токах $m/z=44$ и $m/z=64$, что соответствует окислению меркаптидов и сульфидов.

Пик на кривой ионного тока воды $m/z=18$ в описываемом температурном интервале объясняется как окислением органического водорода меркаптидов до воды, так и нейтрализацией щелочи с силикатообразованием и получением полисиликата и паров воды в соответствии с реакцией:



Таким образом, адсорбция аморфным оксидом кремния в виде силикагеля сернисто-щелочных отходов с последующим нагреванием композиции ведет к нейтрализации щелочного компонента сернисто-щелочного отхода до образования экологически безопасного полисиликата натрия и окислению токсичных сераорганических соединений серы (II) в малотоксичный диоксид серы. Существенным препятствием на пути реализации данного технического решения в промышленных масштабах может быть высокая стоимость силикагеля. Однако задача решается применением для нейтрализации природного

минерального аналога силикагеля – трепела [103]. На практике был выбран трепел Потанинского месторождения для проверки возможности его использования для утилизации сернисто-щелочных отходов.

Результаты термогравиметрического анализа образца трепела с адсорбированным сернисто-щелочным раствором представлены на рис. 3.4.

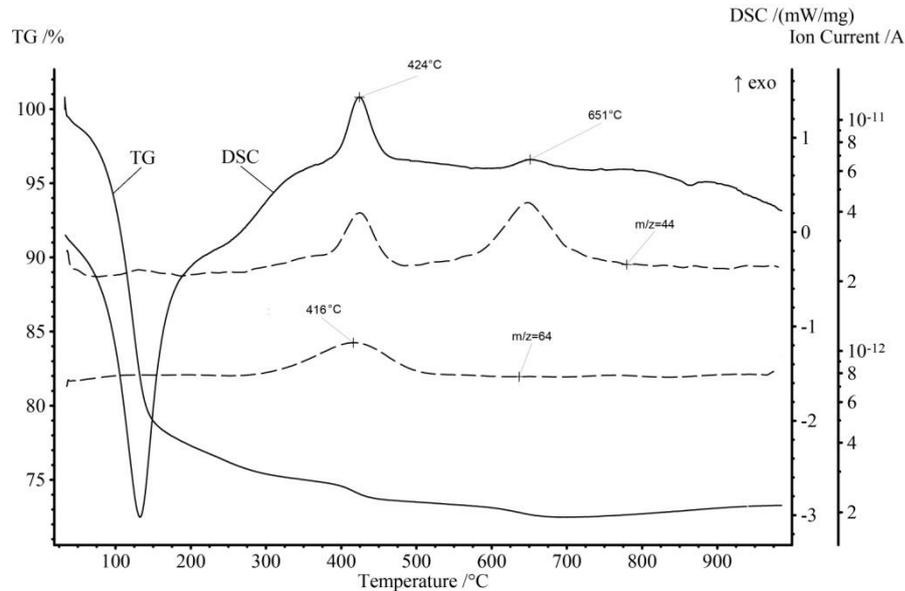


Рис. 3.4. Результаты термогравиметрического анализа на воздухе трепела с адсорбированным сернисто-щелочным раствором

Наличие на кривой DSC дополнительного экзотермического пика с максимумом при 651°C и синхронного ему пика на кривой ионного тока углекислого газа $m/z=44$, отсутствующего в анализах у силикагеля, может быть объяснено повышенной адсорбционной емкостью трепела в сравнении с силикагелем, образованием на поверхности трепела большего количества пироуглерода и его окислением.

Кроме того, отличительной особенностью окисления сераорганических соединений на трепеле является смещение максимума пика образования оксидов серы (IV) и углерода (IV) в низкотемпературную область. Так, если оксиды серы (IV) и углерода (IV) с силикагеля выделяются с максимумом при 466°C, то на трепеле максимум образования оксида углерода (IV) и оксида серы (IV) соответствует 416°C. Расширяется и температурный интервал окисления. На

силикагеле заметное выделение продуктов окисления происходит при $420\div 520^{\circ}\text{C}$, то на трепеле начало окисления наблюдается всего с 350°C и заканчивается примерно при 500°C . Этот эффект может быть объяснен наличием в составе трепела силикатов кальция, железа (III) и магния, выступающих в роли катализаторов окисления.

3.3. Структура полученного материала

Пропитка трепела сернисто-щелочным раствором с последующим гранулированием и термообработкой гранул приводит к образованию материала в виде прочных гранул, показанных на рис. 3.5.

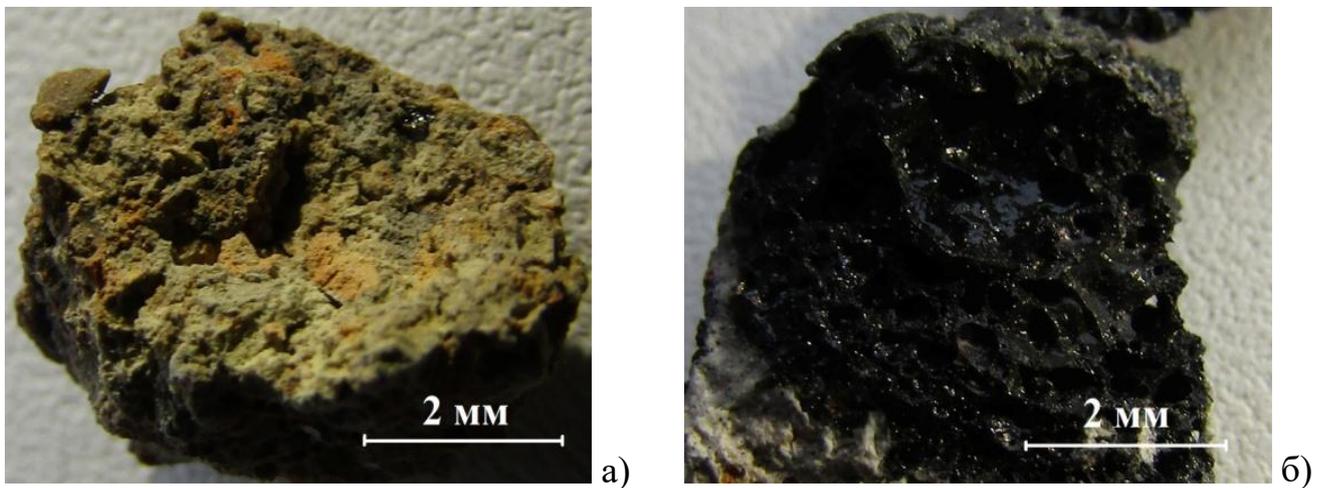


Рис. 3.5. Фотографии скола гранул образца 3 (а) и образца 4 (б)

Образец 4, термообработанный при 400°C обладает остаточной токсичностью, а образец 4, термообработанный при 700°C является экологически безопасным материалом, поэтому в дальнейшем рассматривалась только обработка трепела с адсорбированным сернисто-щелочным отходом при температурах выше 700°C . Вероятно черный цвет образца обусловлен неполным окислением пироуглерода, что соответствует представленным выше данным термогравиметрии, свидетельствующими, что окисление пироуглерода заканчивается при температурах $720\div 740^{\circ}\text{C}$.

На представленном фото видно, что некоторая часть образца 4 имеет внутри ячеистую структуру, что подтверждается данными электронной микроскопии. Фотография скола гранулы, изготовленной из сернисто-щелочного отхода, адсорбированного трепелом с последующей термообработкой при 700°C представлено на рис. 3.6.

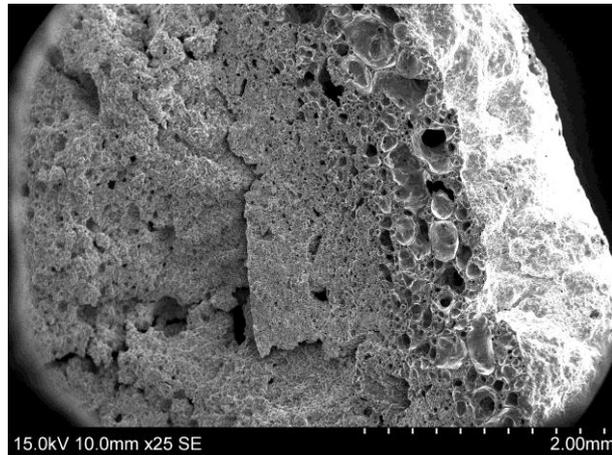


Рис. 3.6. Фотография скола гранулы, изготовленной из сернисто-щелочного отхода, адсорбированного трепелом с последующей термообработкой при 700°C

Внутренняя часть гранулы имеет собой более плотную структуру, где газообразование в пиропластичном состоянии происходит ограничено. На внутренней структуре гранулы (рис. 3.7.) отчетливо наблюдаются участки с панцирями диатомитовых микроорганизмов, что может происходить только при неполном протекании реакции силикатообразования 3.4., то есть при недостатке в реакционной системе NaOH.

Увеличить отношение NaOH/трепел в исходном материале не представляется возможным, так как это соотношение определяется влагоемкостью трепела и концентрацией NaOH в исходном сернисто-щелочном отходе.



Рис. 3.7. Фотография скола центральной части гранулы, изготовленной из сернисто-щелочного отхода, адсорбированного трепелом с последующей термообработкой при 700°C

Тем не менее, представляет интерес рассмотреть пути получения легкого ячеистого силиката вследствие диверсификации возможных безопасных продуктов при утилизации сернисто-щелочного раствора.

3.4. Выводы по главе

Сернисто-щелочной отход сероочистки является токсичным отходом и относится ко второму классу опасности, поэтому его размещение в окружающей среде недопустимо. 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 до оксида серы (IV).

Доказано, что получаемый гранулированный силикатный материал является экологически безопасным и может размещаться в окружающей среде без ограничений.

Полученный в результате утилизации сернисто-щелочных стоков гранулированный материал имеет плотность 1200÷1250 кг/м³, что ограничивает его области применения.

Ячеистая структура у получаемого материала наблюдается на ограниченных участках, что связано с невысоким отношением NaOH/трепел в исходном материале. Увеличить это отношение не представляется возможным, так как оно определяется влагоемкостью трепела и концентрацией NaOH в исходном сернисто-щелочном отходе.

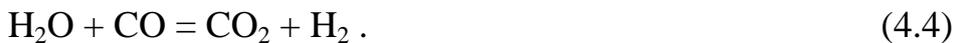
Представляет интерес рассмотреть пути получения легкого ячеистого силиката для диверсификации возможных безопасных продуктов при утилизации сернисто-щелочного раствора.

Глава 4. Утилизация сернисто-щелочного отхода газоочистки с получением легкого ячеистого силикатного сорбента

Гидроксо-группы щелочей сернисто-щелочных отходов можно рассматривать, как основу для газообразования при синтезе ячеистых стекол из гидроксида натрия и аморфного оксида кремния. Процесс силикатообразования, совмещенный с газообразованием паров воды в общем случае может быть описан следующим образом [104]:



При этих условиях пары воды обладают окислительными свойствами по отношению к пироуглероду, присутствующему в системе, и образующемуся при термической деструкции сераорганических соединений, что увеличивает объем выделяющихся газов в соответствии с реакциями:



В результате открывается возможность для управления кажущейся плотностью синтезируемого ячеистого материала [105] и использования на практике этого эффекта [106].

Поэтому были исследованы процессы синтеза легкого материала с ячеистой структурой при взаимодействии гидроксида натрия с аморфным оксидом кремния с целью прямого синтеза стеклообразного силиката, не обладающего токсичностью.

4.1. Силикатообразование при нейтрализации щелочи аморфным оксидом кремния

В ходе работы изучению были подвергнуты смеси гидроксида натрия с аморфным диоксидом кремния в присутствии и без дополнительного углерода с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 F1, производства фирмы NETZSCH (Германия), осуществляющего термический анализ образца с синхронной регистрацией термогравиметрических и калориметрических характеристик. Образующиеся газообразные продукты анализировали на масс-спектрометре QMS 303 CF Aeolos (Германия). Полученные данные обрабатывали и интерпретировали с применением соответствующего программного обеспечения.

Смесь кристаллического силикагеля, диспергированного до размера частиц менее 100 мкм и пропитанного раствором гидроксида нагревали со скоростью 20 °/мин до 1000°C в воздушной атмосфере в присутствии углерода и без него. Полученные кривые ТГ и кривая ДСК для образцов представлены на рисунке 4.1.

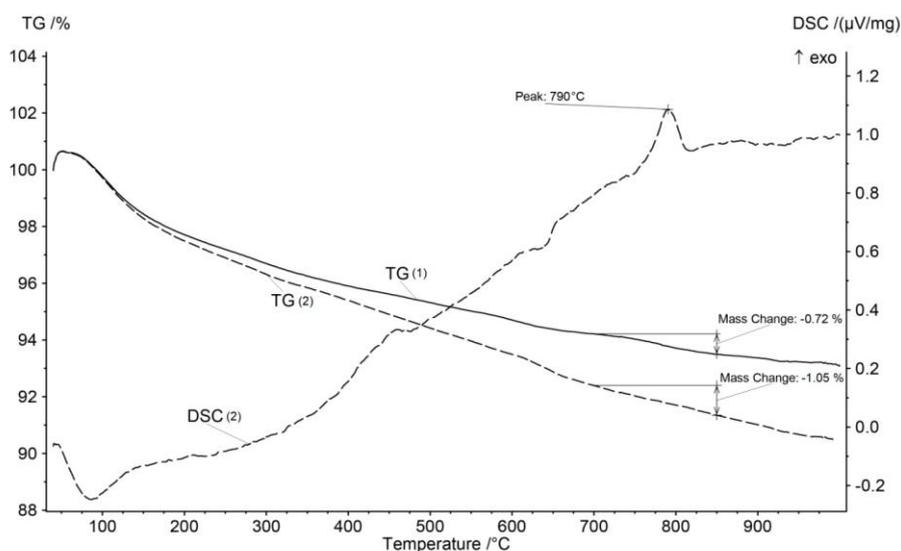


Рис. 4.1. Результаты синхронного термического анализа смеси гидроксида натрия и аморфного оксида кремния (1) и гидроксида натрия с аморфным оксидом кремния и углеродом (2)

На кривых ТГ прослеживается постепенное падение массы, без явно выраженных ступеней, что характерно для образования полисиликатов. Кривая ДСК для смеси гидроксида натрия с аморфным оксидом кремния не имеет явно выраженных пиков, поэтому на рисунке не показана. Образец, содержащий в своем составе дополнительный углерод имеет слабый экзотермический пик с максимумом при 790°C. Вследствие того, что сама по себе реакция паровой конверсии углерода имеет суммарный тепловой эффект близкий к изотермическому [107], то регистрируемый экзотермический эффект можно отнести к окислению газообразных продуктов реакции частичного окисления, CO и H₂, кислородом воздуха.

Предположение о таком характере газообразования в описываемой смеси подтверждается данными синхронной масс-спектропии, представленных на рисунке 4.2.

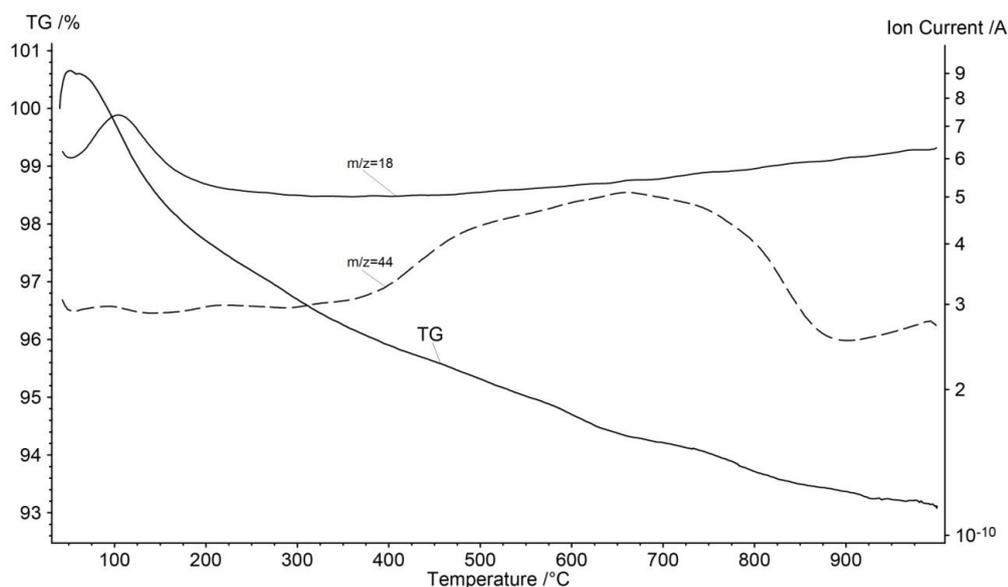


Рис.4.2. Зависимость масс-спектральных ионных токов $m/z=18$ (вода) и $m/z=44$ (углекислый газ) от температуры в воздушной атмосфере смеси гидроксида натрия с аморфным оксидом кремния и углерода

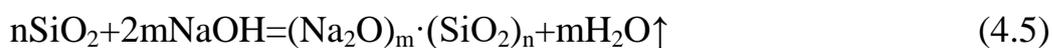
Пары воды, характеризуемые ионным током $m/z=18$ выделяются на протяжении всего температурного интервала с максимумом в температурной

области кипения воды. После удаления физической воды происходит постепенное образование паров воды.

По достижению температуры $\sim 400^\circ\text{C}$ пары воды начинают окислять свободный углерод и в газовой фазе наблюдается углекислый газ с характерным ионным током $m/z=44$. Образование углекислого газа происходит вплоть до температуры $\sim 900^\circ\text{C}$, пока не израсходуется весь углерод.

Очевидно, что при температурах синтеза стекла, а именно в интервале $700\text{--}850^\circ\text{C}$, выделяется в присутствии углерода существенно большее количество газов, что очевидно из данных рис. 4.1. Падение массы в случае без углерода в смеси составляет 0,72 масс. %, а при наличии углерода 1,05 масс.%. Очевидно, что такое количество образующихся газов может быть успешно использовано для вспенивания композиции в термопластичном состоянии и создания ячеистых материалов.

Как видно из результатов приведённого синхронного термического анализа, в случае применения гидроксида натрия в смеси с аморфным оксидом процесс силикатообразования сопровождается выделением паров воды по схеме:



Количество образующихся паров воды принципиально достаточно для обеспечения вспенивания образующегося стеклообразного силиката в интервале приемлемой термопластичности.

Наличие в исходной композиции свободного углерода вызывает окисление его парами воды и соответствующему росту количества образующихся газов. В результате открывается возможность управлять кажущейся плотностью синтезируемого ячеистого силиката.

Очевидно, что при температурах, приемлемых для синтеза ячеистого сорбента, а именно в интервале $700\text{--}850^\circ\text{C}$ выделяется в присутствии углерода существенно большее количество газов. Падение массы в случае без углерода в смеси составляет 0,72 масс. %, а при наличии углерода 1,05 масс.%. Очевидно, что такое количество образующихся газов может быть успешно использовано для вспенивания композиции в термопластичном состоянии.

Однако применение силикагеля для решения практической задачи утилизации сернисто-щелочных отходов осложняется высокой стоимостью данного материала. Поэтому была рассмотрена возможность его замены на иные материалы, содержащие в своем составе высокую долю аморфного оксида кремния.

Термогравиметрические исследования показали, что масса паров воды, образующихся при взаимодействии гидроксида натрия с различными материалами на основе аморфного оксида кремния в температурном интервале 600–750°C, оказывается различным. Соответствующие количества выделившейся воды приведены в Таблице 4.1.

Таблица 4.1.

Количество воды, образующейся при 600–750°C из смесей гидроксида натрия с различными материалами на основе аморфного оксида кремния

Материал	Количество выделившихся паров воды в интервале 600-750°C, мг/г SiO ₂
трепел	0,61
диатомит	0,59
силикагель	0,34
молотое кварцевое стекло	0,02

Объем пор, доступный для растворов, в диатомите, трепеле и силикагеле достаточен для введения в композицию количества Na⁺, необходимого для синтеза стеклообразного силиката. При этом высокая пористость данных материалов делает доступными для реакции весь объем материала и приводит к синтезу полисиликатов равномерно по глубине материала. На рис. 4.3 приведена фотография исходного трепела с равномерной и высокоразвитой пористой структурой по всему объему материала.

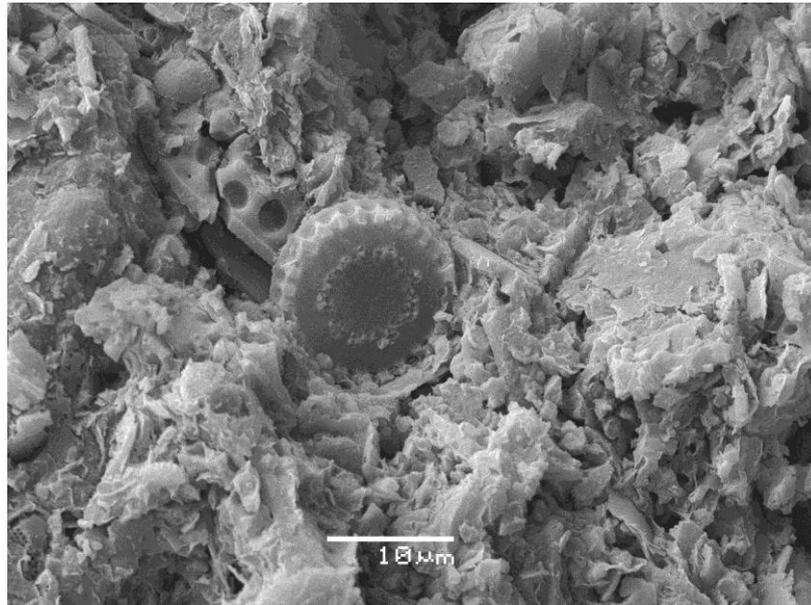


Рис. 4.3. Микрофотография трепела, применяемого для утилизации сернисто-щелочных отходов

Наличие в материале многочисленных транспортных пор менее 0,2 мкм ведет к доступности для реакционного щелочного раствора всей внутренней поверхности материала, в результате чего синтез гидратированных полисиликатов протекает полностью по всему объему материала, что подтверждается результатами тестов на токсичность полученных продуктов, представленными выше. Однако для решения задачи получения легкого силикатного материала необходимо удержать образующиеся газы в структуре термопластичного материала в процессе термообработки.

4.2. Образование ячеистого силиката при взаимодействии трепела с раствором щелочи

Процессы силикатообразования отличаются от большинства химических процессов отсутствием стехиометрии при образовании полисиликатов. К последним можно отнести продукт, образующийся при взаимодействии щелочного раствора с аморфным оксидом кремния. Следствием этого явления является возможность нейтрализации аморфным оксидом кремния щелочей широкого диапазона концентраций. Не все образующиеся полисиликатные материалы обладают термопластичностью и могут быть получены в виде ячеистых легковесных изделий. Поэтому на первом этапе синтеза легкого материала была поставлена задача синтезировать полисиликатный материал с ячеистой структурой.

Для этого были исследованы продукты, получающиеся при термообработке смеси трепела с раствором щелочи различной концентрации. Результаты исследования, демонстрирующие зависимость плотности полученного материала от концентрации щелочи представлены на рис. 4.4.

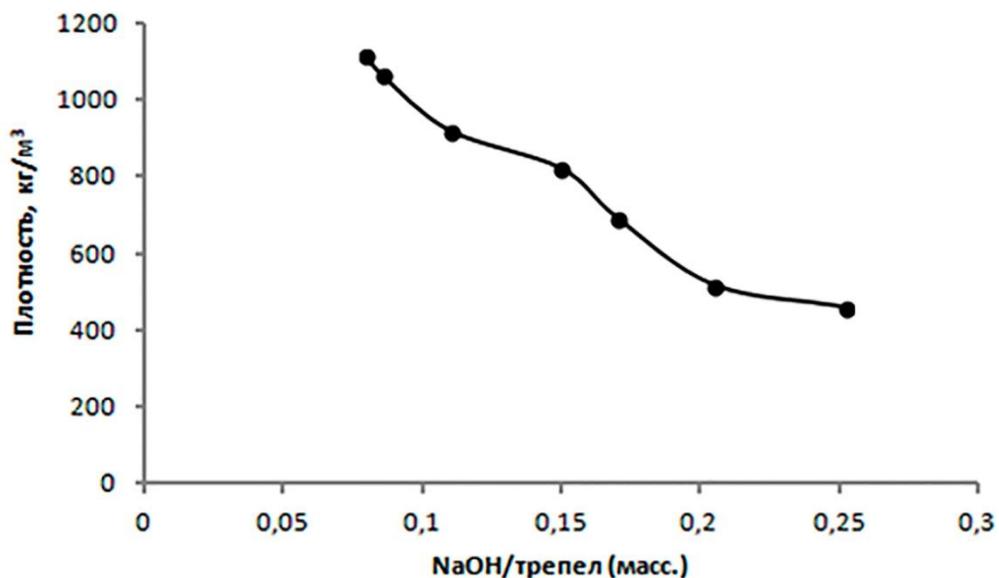


Рис. 4.4. Зависимость плотности силикатного материала от массового отношения NaOH/трепел

Очевидно, что низкая плотность получаемого материала ниже 700 кг/м^3 достигается при соотношении (масс.) NaOH/трепел $0,20 \div 0,25$ в исходной смеси. Заметная ячеистая структура начинает возникать при соотношении (масс.) NaOH/трепел $0,12 \div 0,15$, но ячейки находятся в зародышевом состоянии и плотность материала остается неприемлемо высокой для решения поставленной задачи.

На рис. 4.5. представлены фотографии материала, полученного при соотношении (масс.) NaOH/трепел в исходной смеси $0,15$ и на рис. 4.6. - при соотношении (масс.) NaOH/трепел в исходной смеси $0,25$.

Поэтому можно утверждать, что в газообразовании и формировании ячеистой структуры ключевую роль играет соотношение гидроксида к аморфному оксиду кремния.

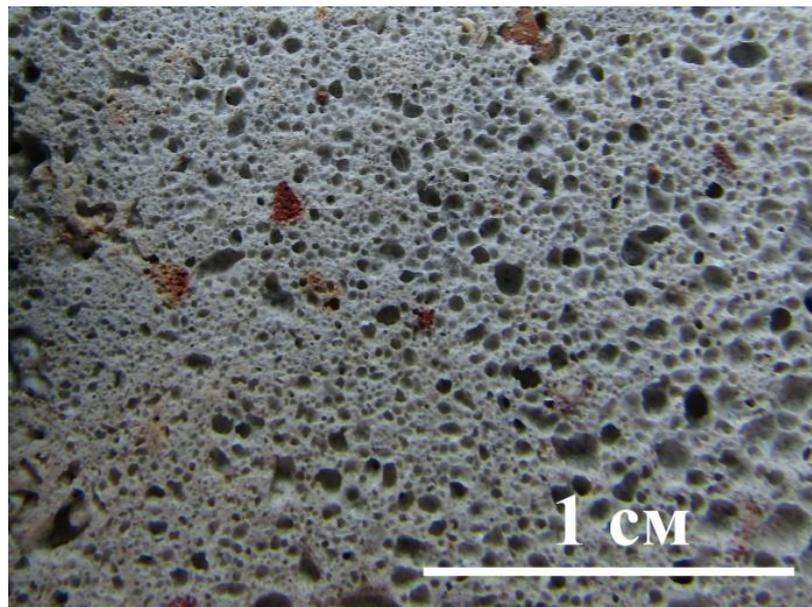


Рис. 4.5. Фотография среза силикатного материала при массовом отношении NaOH/трепел равном $0,15$, термообработанного при 780°C

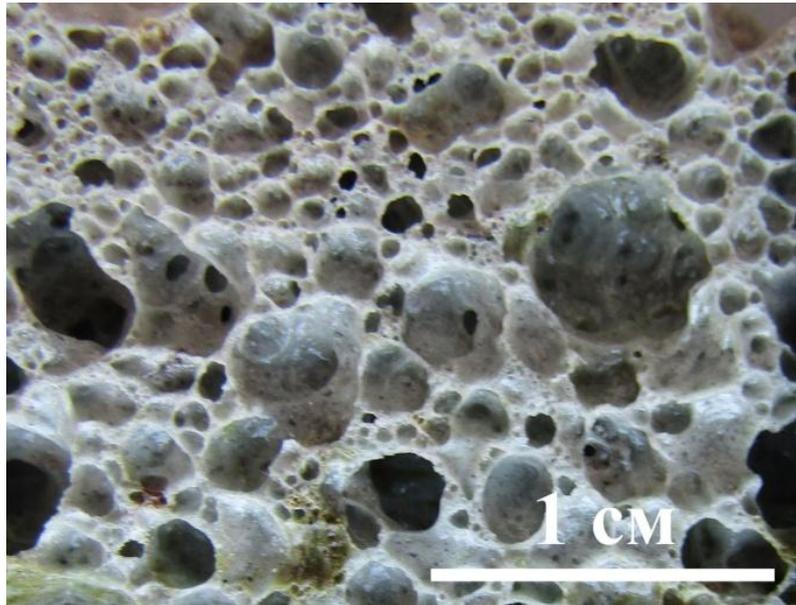


Рис. 4.6. Фотография среза силикатного материала при массовом отношении NaOH/трепел равном 0,25, термообработанного при 780°C

В результате взаимодействия аморфного оксида кремния и раствора щелочи образуется гидратированный полисиликат натрия по реакции (4.5), а в случае использования трепела, как источника аморфного оксида кремния, получается определенное количество полисиликатов кальция, магния, алюминия и железа. Термообработка сырца приводит к дегидратации материала с одновременным окислением органических соединений и углерода, сопровождающаяся вспениванием полисиликата в пиропластичном состоянии и получению экологически безопасного силикатного материала.

Данное положение подтверждается данными электронной микроскопии (рис. 4.7.) демонстрирующими скол гранулы при массовом соотношении компонентов NaOH/трепел 0,25 и подвергнутой термообработке при 720°C. Даже в стенках между крупными ячейками наблюдается образование многочисленных газовых включений, что свидетельствует о газообразовании и стеклообразовании по всему объему силикатного материала в процессе термообработки. В результате ячеистая структура получается по всему объему материала при его низкой плотности.

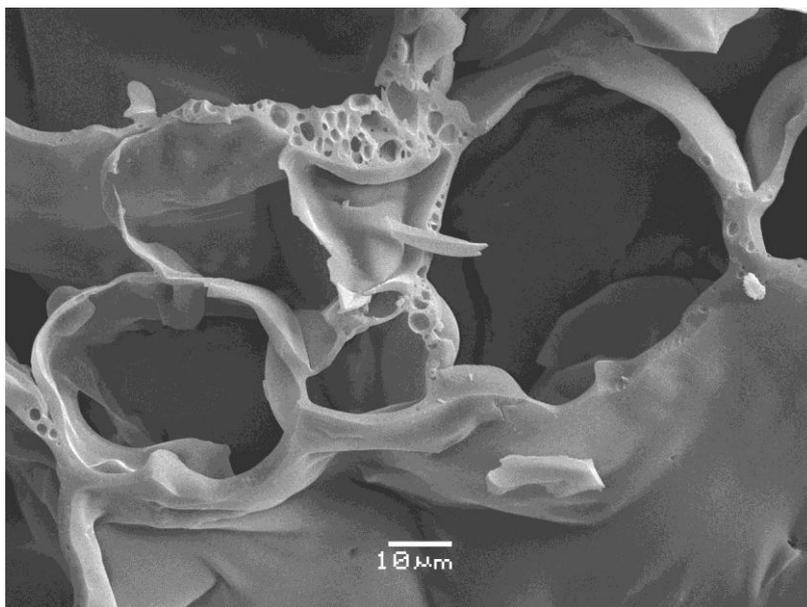


Рис. 4.7. Микрофотография скола материала при соотношении (масс.) NaOH/трепел равном 0,25 после термообработки при 720°C

Однако имеющийся сернисто-щелочной отход имеет концентрацию NaOH в растворе 8,6 масс.%. Для формования сырцовых гранул по влагоемкости требуется 400 мл раствора на 1000 г порошка трепела, поэтому соотношение NaOH/трепел, которое достигается при использовании стандартного сернисто-щелочного раствора, составляет 0,034. В результате синтезируется силикатный материал с плотностью 1230 кг/м³, что ограничивает его практическое использование форматом тяжелых гранул.

Для получения легкого ячеистого материала требуется увеличить соотношение NaOH/трепел до 0,20÷0,25 при существующем исходной концентрации щелочи, причем традиционное выпаривание для повышения концентрации растворенного вещества неприемлемо, как вследствие высоких энергозатрат, так и по причине высокой токсичности сераорганических продуктов дегазации. Поэтому автором было предложено техническое решение, основанное на разбавлении трепела в сырье уже готовым стеклом, выступающем в роли инертного заполнителя.

Действительно, если часть трепела в исходном порошке заменить на порошок инертного натрий-кальциевого стекла, то в полученных сырцовых

гранулах будет содержаться меньшая доля трепела. Для расчета состава исходной смеси порошков стекла и трепела исходим из необходимости применения раствора щелочи с концентрацией, соответствующей стандартной концентрации щелочи в сернисто щелочных отходах, то есть 8,6 масс. %. Для получения сырцовых гранул требуется смешать 1000 г порошка и 400 мл раствора щелочи. Учитывая плотность используемого раствора щелочи, рассчитываем, что в 400 мл сернисто-щелочного раствора содержится 37,6 г гидроксида натрия.

Для достижения в сырцовых гранулах соотношения (масс.) $\text{NaOH}/\text{Трепел} = 0,20 \div 0,25$ надо взять в первом случае ($\text{NaOH}/\text{Трепел} = 0,20$) 188 г трепела для взаимодействия с 37,6 г NaOH . Тогда исходная смесь порошков будет содержать 18,8 масс.% трепела и 81,2 масс.% стекла. Во втором случае ($\text{NaOH}/\text{Трепел} = 0,25$) надо взять 150,4 г трепела для взаимодействия с 37,6 г NaOH . Тогда исходная смесь порошков будет содержать 15 масс.% трепела и 85 масс.% стекла.

Таким образом, можно предположить, что гранулы, сформованные из смеси порошков стекла и трепела при содержании последнего в смеси $15 \div 19$ масс. % и сернисто-щелочного раствора в количестве 400 г на 1000 г порошка, должны при термообработке образовывать легкие силикатные структуры. Это предположение было подтверждено экспериментально. На рис. 4.8 представлено фото среза материала, полученного термообработкой смеси порошка натрий-кальциевого силикатного стекла дисперсности менее 0,1 мкм и трепела в отношении (масс.) 82/18 в количестве 1000 г на 400 мл сернисто-щелочного раствора и термообработанного при 780°C в течение 15 минут.

В результате предложенного технического решения удалось получить легкие силикатные гранулы с насыпной плотностью 250-400 $\text{кг}/\text{м}^3$.

Микрофотография скола ячеистой гранулы, полученной при 720°C из сырцовых гранул, сформированных из сернисто-щелочного отхода и порошков стекла и трепела показана на рис. 4.9.

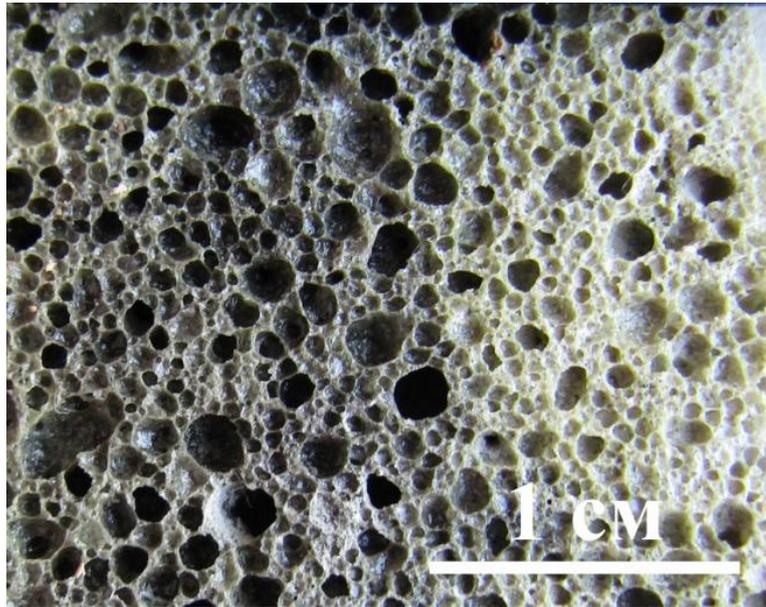


Рис. 4.8. Микрофотография среза ячеистого силикатного продукта, полученного по предложенной технологии, термообработкой смеси порошков стекла и трепела с сернисто-щелочным раствором

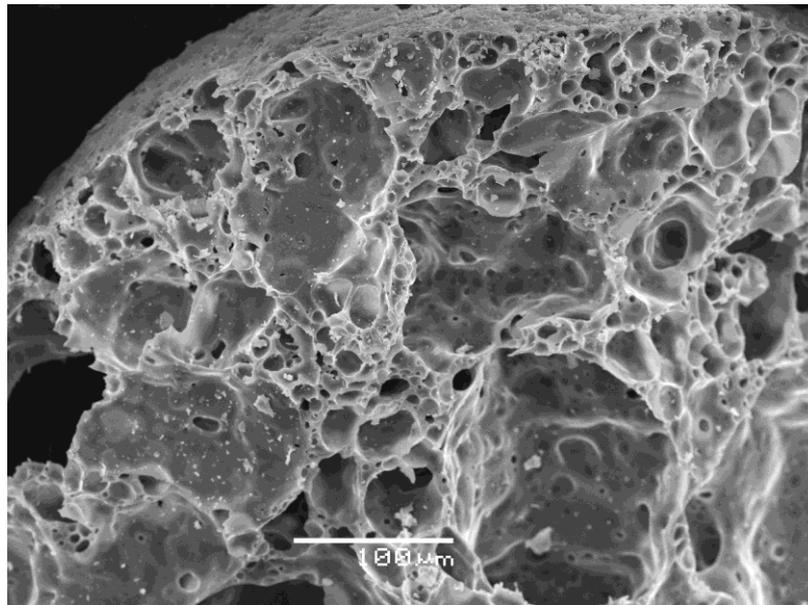


Рис. 4.9. Микрофотография скола ячеистой гранулы, полученной при 720°C из сырцовых гранул, сформированных из сернисто-щелочного отхода и порошков стекла и трепела

На основании данного снимка можно заключить, что предложенная технология получения легких силикатных гранул ячеистой структуры на основе

утилизации сернисто-щелочных отходов принципиально возможна. Для оптимизации технологических параметров синтеза были проведены исследования кинетики газообразования в пиропластичном силикатном материале и расширения расширения модельных заготовок.

4.3. Формирование структуры легкого силикатного сорбента

Анализ микрофотографии скола сырьевой гранулы, полученной из порошков стекла, трепела и сернисто-щелочного отхода (рис. 4.10) позволяет заключить, что полисиликатная связка глобулярной структуры, полученная из сернисто-щелочного раствора и трепела, объединяет зерна дисперсного стекла в композиционный материал.

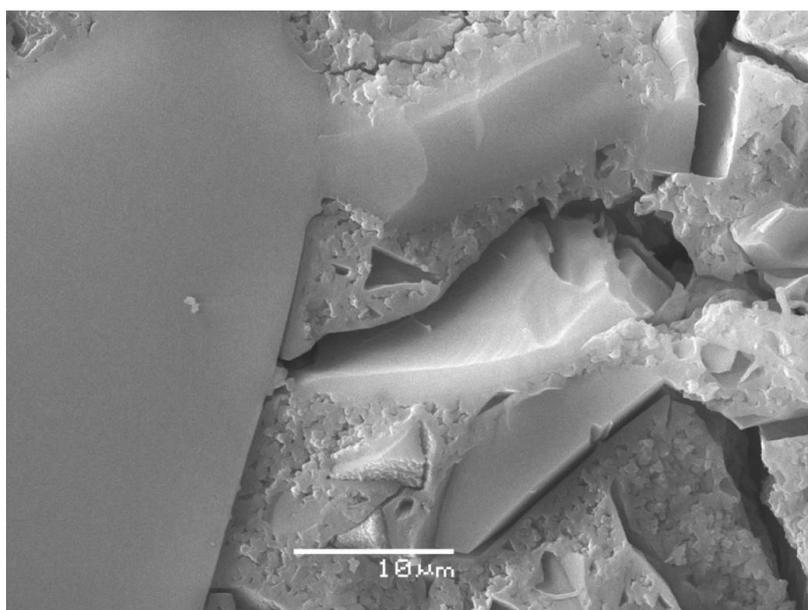


Рис. 4.10. Микрофотография скола сырьевой гранулы, полученной из порошков стекла, трепела и сернисто-щелочного отхода

Из литературных источников известно [108], что в готовом стекле образуются газовые включения, содержащие на стенках конденсат воды, образовавшийся при термической дегидратации гидросиликатов шихты. При наличии в исходной композиции сернисто-щелочного раствора, содержащего гидроксид натрия, при термообработке активно происходит стеклообразование и

синтез полисиликатов натрия сопровождающийся выделением паров воды. Образующиеся пары воды используются для вспенивания образцов и формирования ячеистой структуры получаемых гранул.

В предложенном варианте применения смеси порошков стекла и трепела, полисиликатная связка образуется при взаимодействии трепела и щелочной составляющей сернисто-щелочного раствора, а дисперсное стекло выполняет роль заполнителя. При нагревании заготовки до термопластичного состояния гидратированные полисиликаты выделяют пары воды, вспенивающие композицию, в результате чего заготовка расширяется. В температурном интервале $720\div 870^{\circ}\text{C}$ одновременно создаются условия газообразования и вязкости расплава, приемлемой для пластичной деформации.

В случае добавления углерода в исходную композицию, как и органических соединений, переходящих в пироуглерод при пиролизе, объем образующихся газов увеличивается вследствие окисления углерода парами воды. В результате снижается плотность синтезируемого ячеистого материала. В случае применения сернисто-щелочных отходов сераорганические соединения выполняют функцию поставки пироуглерода в сырьевую композицию.

В описываемом случае гидратированная полисиликатная связка, заполняющая пространство между зернами нейтрального заполнителя – стекла, играет роль газообразователя и при нагревании выделяет пары воды и оксиды углерода. Такой механизм газообразования существенно отличается от сульфатного механизма, описанного и исследованного Б.К. Демидовичем, когда источником окислителя в форме сульфат-иона является стекло. В описываемом случае источник газообразования находится в полисиликатной связке между зернами дисперсного стекла. С технологической точки зрения дисперсное стекло становится в предлагаемом техническом решении инертным материалом от состава которого не зависит процесс газообразования, что позволяет использовать в качестве сырья любой несортовой стеклоробой и решать экологическую задачу его утилизации.

Результаты исследований по воздействию температуры и количества органической добавки на кажущуюся плотность синтезируемого материала представлены на рис. 4.11. В качестве модельного органического соединения применяли сахар. При 700°C плотность заготовок снижается от 1820 кг/м^3 у исходного образца до 460 кг/м^3 при отсутствии органической добавки в сырцовой композиции. При наличии в сырье органической добавки плотность у готового материала снижается до 150 кг/м^3 . Относительное увеличение линейных размеров составляет соответственно 1,52 и 2,24. При температуре выше $800\div 850^{\circ}\text{C}$ наблюдается незначительное повышение плотности получаемого ячеистого материала и визуально наблюдаемое оседание пенной структуры, что может быть связано с невысокой вязкостью расплава и коалесценцией пены при этих условиях.

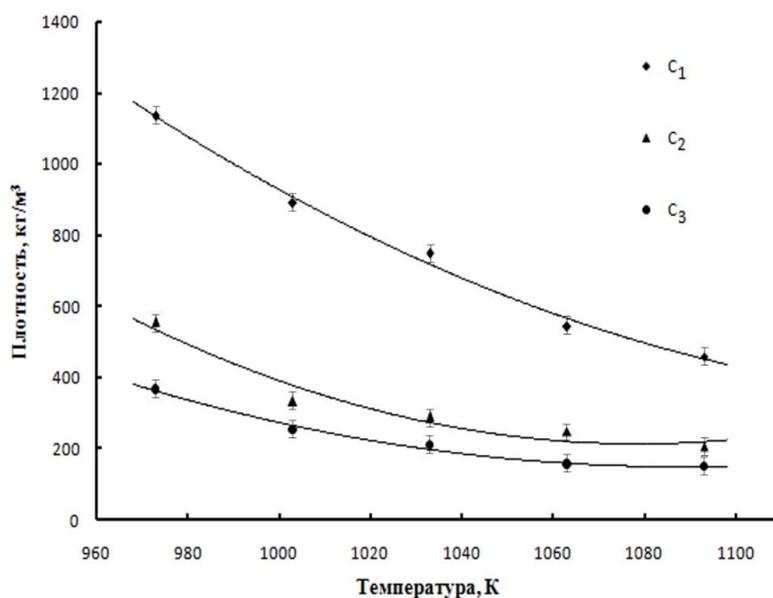


Рис. 4.11. Кажущаяся плотность композиций в зависимости от температуры обработки за 3600 с. Содержание сахара в сырье (мас.%):

$C_1 - 0$; $C_2 - 0,36$ и $C_3 - 0,57$.

Полисиликат натрия, образующий связку, при термообработке выделяет газы, вспенивающие композицию и сам переходит в безводный стеклообразный силикат, который спекается в единый материал с частицами заполнителя –

дисперсного стекла. В результате образуется однородный по составу ячеистый материал, микрофотография структуры которого приводится на рис. 4.12.

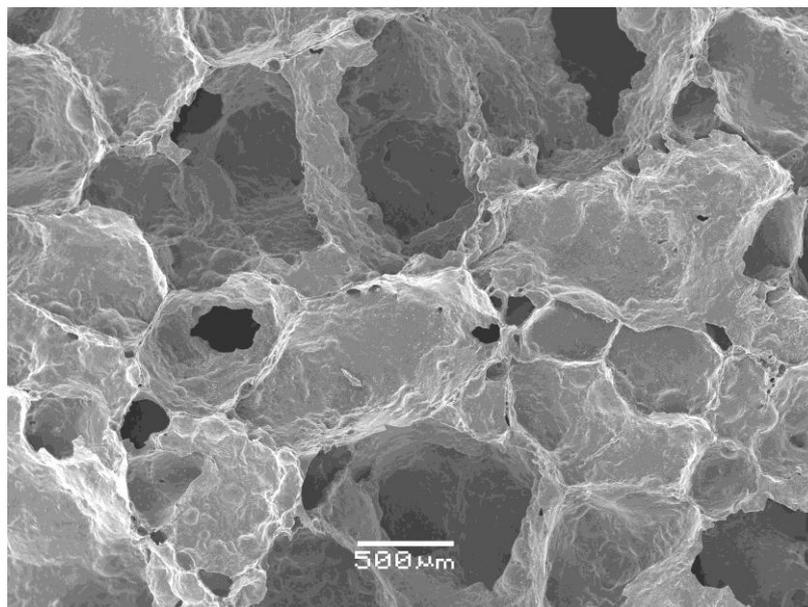


Рис. 4.12. Фотография структуры среза полученного ячеистого материала

Использование полисиликатной связки, образованной из сернисто-щелочного раствора и трепела, позволяет обеспечить равномерное газообразование и стеклообразование по всему объему заготовки и получить ячеистый материал с высокой однородностью и стенками ячеек малой толщины. Очевидно, что гранула обладает достаточно развитой внутренней поверхностью, что делает материал перспективным для сорбции, а высокое содержание газовой фазы допускает применение материала, как эффективного заполнителя при получении легких и теплоизоляционных изделий. Следует отметить, что, несмотря на наличие каналов между ячейками, обеспечивающих открытую пористость части ячеек, стенки ячеек содержат замкнутые сферические полости (рис. 4.13). Данная особенность обеспечивает непотопляемость гранулам даже в случае длительного нахождения жидкостях.

Фотография внутренней стенки ячейки на срезе полученного ячеистого материала показана на рис. 4.14. На представленном снимке выбрано увеличение, близкое по величине к увеличению на снимке скола сырцовой гранулы, полученной из порошков стекла, трепела и сернисто-щелочного отхода на рис. (рис. 4.10).

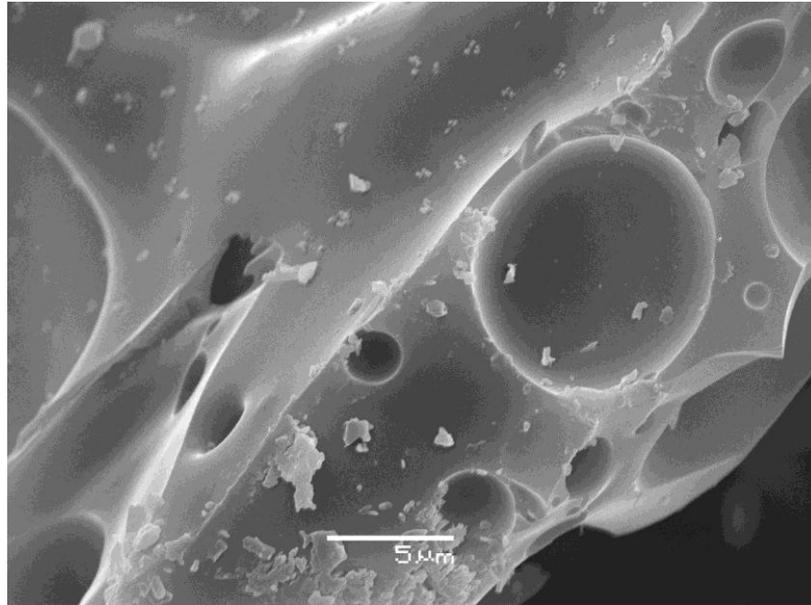


Рис. 4.13. Микрофотография среза перемычки ячейки с внутренними замкнутыми полостями

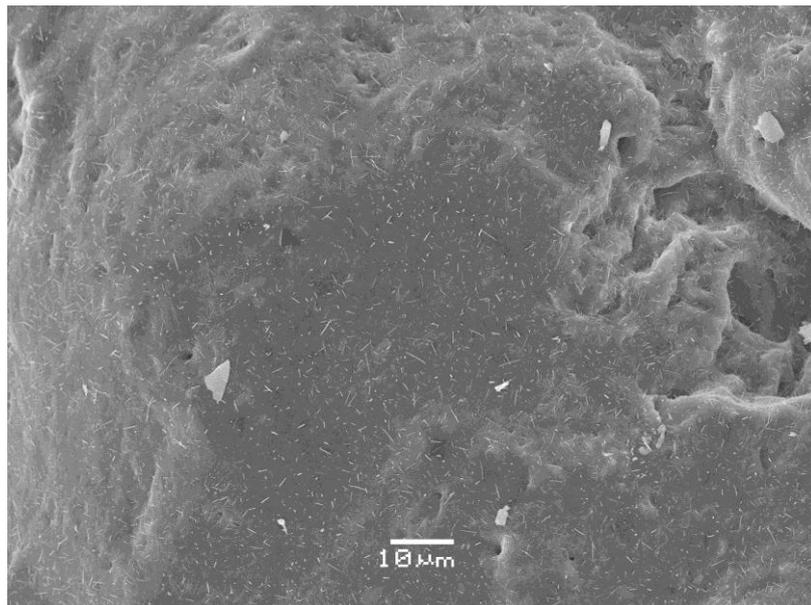


Рис. 4.14. Микрофотография внутренней поверхности ячейки

Сравнение изображений позволяет заключить, что при термообработке исходного композиционного материала из полисиликата натрия с наполнителем из дисперсного стекла произошло превращение полисиликата в стеклообразный безводный силикат, полностью взаимно слившийся с исходным дисперсным стеклом и образовавшим однородную ячеистую структуру.

Таким образом, применение предложенного метода синтеза с использованием сернисто-щелочных отходов позволяет получить силикаты с ячеистой структурой, с развитой внутренней поверхностью и низкой плотностью.

4.4. Кинетика расширения ячеистого силиката

Формирование и рост ячеистой структуры в силикатном материале имеет сложный характер и протекает в течение времени, определяемого десятками минут. Суммарная скорость расширения силикатной пены в термопластичном состоянии зависит от многих факторов: вязкости расплава, скорости химических реакций силикатообразования и газовыделения, газопроницаемости композиции, теплопроводности материала на различных этапах и многих других. Эти параметры, в свою очередь, зависят от состава композиции и от температурного режима, изменяются в течение процесса, поэтому интерпретация результатов экспериментов вызывает серьезные затруднения и не позволяет в полной мере прогнозировать результаты процессов и характеристики получаемых материалов. Задача особенно осложняется при масштабировании и носе результатов лабораторных экспериментов на пилотный или промышленный уровень. Поэтому весьма ограничено количество публикаций, в которых описывается кинетика получения материалов ячеистой структуры в условиях термопластичного расширения расплава стекла.

Тем не менее, в отдельных случаях удается построить адекватные модели. Например, квазигомогенный метод приближения [109] основан на замене характеристик реального материала с неоднородной дисперсной структурой на однородные. В этом случае реальные суммарные свойства компонентов представляются в виде эффективных характеристик всей сырьевой композиции.

Разработка теоретической модели оказывается значительно сложнее при учете реакции образования газов в шихте. Известны только немногочисленные частные решения задачи для конкретных случаев. Например, кинетическая модель расширения гранулированного пеносиликатного материала предложена в форме обобщенного уравнения топохимической реакции между твердыми компонентами [110]. Различные модели для отдельных стадий синтеза пеносиликатного блочного материала для различных стадий процесса обобщены автором обзора [111]. Однако необходимость привязки расчетной модели к

многочисленным параметрам конкретного процесса, таким, как физические и химические свойства отдельных компонентов, условия теплопередачи и температурные режимы, ограничивает применение метода на практике, особенно даже для предварительного расчета реального оборудования.

Исходя из вышеизложенного единственным методом, позволяющим надежно определить рабочие технологические параметры получения ячеитого силикатного материала остается экспериментальный подход. Для определения параметров обжига гранулированного сырьевого материала были проведены эксперименты по расширению заготовок в термопластичном состоянии.

Исследования зависимости линейного роста заготовок от времени имеют S-образный вид, что согласуется с описанными в литературе экспериментами по изменению объема вспениваемых силикатных композиций от времени [112]. В наших экспериментах для контроля скорости расширения образцов была выбрана безразмерная величина L_t/L_0 , характеризующаяся отношением текущей длины образца в момент времени t к начальному размеру образца. Результаты линейного роста образца $\Delta L/L_0$ при различном содержании органического вещества в исходной композиции от времени при 760°C приведены на рис. 4.15.

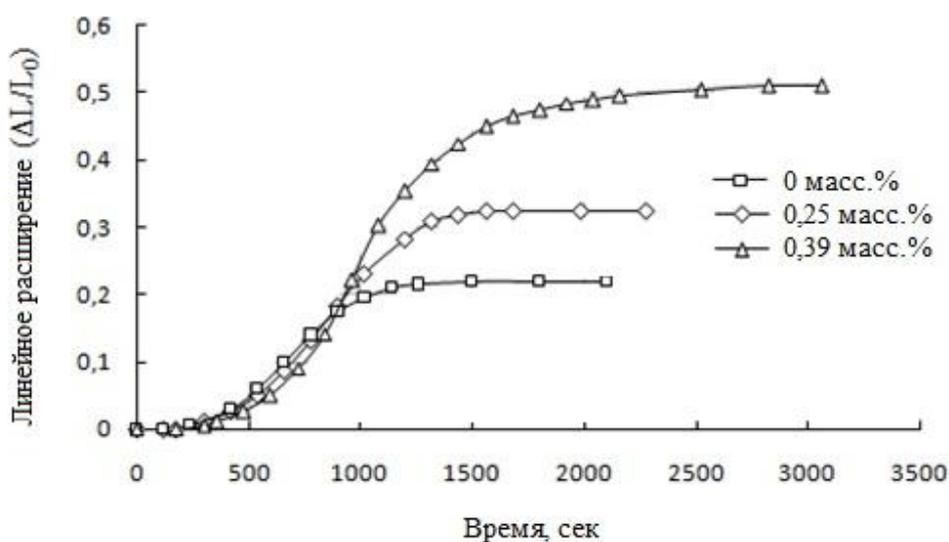


Рис. 4.15. Зависимость линейного роста образца $\Delta L/L_0$ при различном содержании органического вещества в исходной композиции от времени при 760°C

Полученные кривые роста заготовок имеют характерную черту в виде совпадения кривых в начальный момент времени. Наблюдаемый эффект возможно обусловлен тем, что определяющим процесс расширения фактором является выделение паров воды из композиции. Окисление пироуглерода парами воды имеет вторичную роль и начинается только после протекания топохимических реакций стеклообразования и выделения паров воды, когда их количества оказывается достаточным для начала окисления углерода.

Характерной особенностью зависимостей скорости расширения от времени является индукционный эффект в начальный период нагрева и прохождение скорости расширения через максимум при последующем снижении до полной остановки при 1500÷3000 с.

Традиционно для исследования скорости расширения пеносиликатных материалов при термообработке рассматривают контрольную величину, пропорциональную объему материала, для чего, например, исходную порошковую шихту помещали в цилиндр с возможностью измерения перемещения верхней границы по аналогии с движением поршня. Именно так поставлены эксперименты в упоминавшейся монографии Б.К. Демидовича.

Аналогичное методическое решение описано в авторами [113]. Результаты упомянутых экспериментов показывают снижение объема шихты в начальный период времени, что авторы объясняют спеканием шихты порошкового типа. Похожий эффект усадки заготовки в начальный период времени наблюдали авторы [114] не на порошковой шихте, а на слое сформированных заранее сырцовых гранул, которые назвали «зелеными сферами». Вероятно при достижении термопластичности материал «зеленых сфер», как и материал порошка под воздействием поверхностного натяжения начинает снижать свободную поверхность, что сопровождается уменьшением объема, занимаемого слоем материала, усадкой и уменьшением объема между гранулами или частицами.

В вышеописанных экспериментах функцией отклика, контролируемой в ходе экспериментов, является объем, занимаемый силикатной композицией. В наших экспериментах контролируются линейные размеры. Кроме того, отличительной особенностью представленных в данном исследовании экспериментов является исследование расширения образцов в условиях, максимально близких к изотермическим.

Тем не менее, характер зависимостей расширения для известных в литературе и для наших экспериментов оказался схожим. Во всех случаях заготовка начинает расти после некоторого индукционного периода, а затем скорость расширения растет, достигая максимума в момент, отстоящий от начала роста обычно от нескольких минут до двух десятков минут. После этого скорость роста начинает падать и достигает нуля через десять-двадцать минут с момента начала процесса.

Ключевую роль в рассматриваемом процессе играет выделение паров воды в процессе силикатообразования. Наличие углерода в композиции играет второстепенную роль и процесс окисления углерода начинает протекать с заметной скоростью только после выделения достаточного количества пара. В результате скорость роста образцов с различным содержанием пироуглерода в композиции также проходит через максимум и в дальнейшем падает до нуля, как представлено на рис. 4.16.

Совпадение в начальный период времени кинетических кривых для образцов с различным содержанием пироуглерода в исходной композиции может быть объяснено преобладанием на этом этапе выделения паров воды при силикатообразовании. В дальнейшем выделившийся пар начинает взаимодействовать с различным количеством углерода и количество образующихся газов для различных образцов начинает отличаться, что отражается на соответствующих зависимостях.

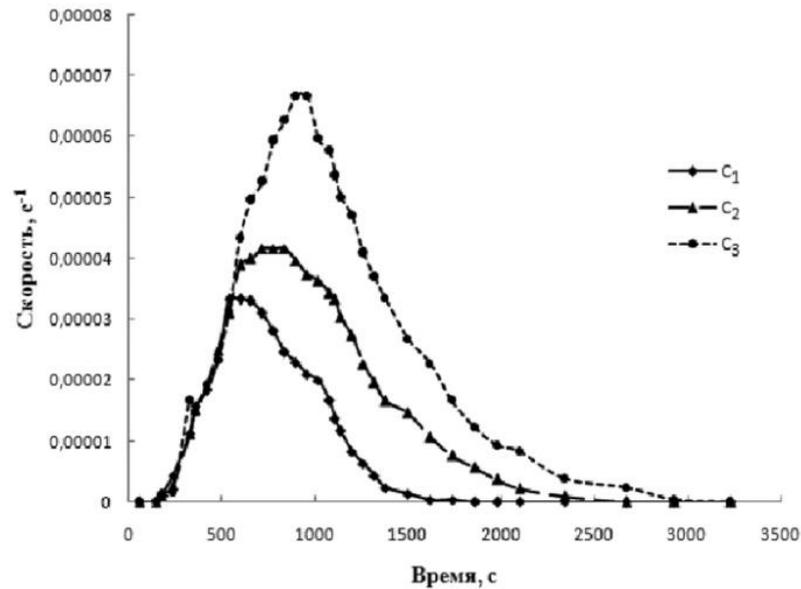


Рис. 4.16. Зависимости линейного роста заготовок при 750°C при различном содержании органической добавки в сырьевой смеси (C₁ - 0; C₂ - 0,4 и C₃ - 0,6) от времени (мас.%)

Рост температуры проведения процесса вызывает понижение вязкости расплава и увеличивает скорость реакции образования газов, вспенивающих композицию, поэтому рост температуры способствует сокращению времени, при котором достигается максимальная скорость линейного роста образцов, что подтверждается результатами исследований, приведенными на рис. 4.7. Кроме того, повышение температуры ведет к сокращению индукционного периода внутренних процессов, не сопровождающихся видимым расширением. Этот индукционный эффект наблюдается для всех образцов и достигает значительной продолжительности. Например, при 720°C он достигает 600 с, что не может объясняться теплопереносом внутри образца. Возможной причиной наблюдаемого индукционного эффекта может быть необходимость повышения внутреннего давления выделяющихся газов в образце до достижения определенного уровня, когда вязкость расплава уже не может препятствовать расширению заготовки.

Время протекания реакции снижается при повышении температуры. Наблюдаемый эффект реакции прекращается при 720°C к 3000 с, при 750°C к 2600 с и при 780°C к 1500 с.

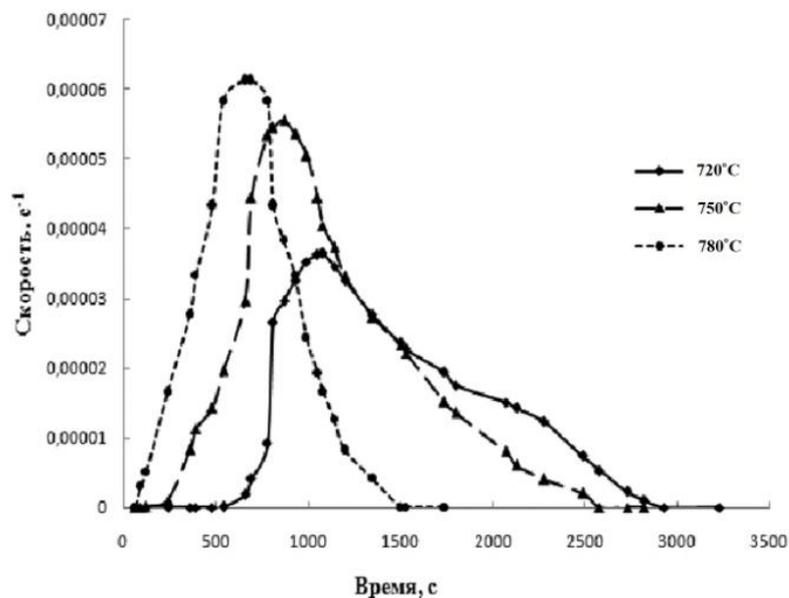


Рис. 4.17. Кривые линейного роста заготовок от времени при трех температурах и при одинаковой концентрации органической добавки

Проведенные эксперименты показывают, что для получения легкого ячеистого гранулированного материала из сульфитно-щелочного отхода и аморфного оксида кремния с добавлением дисперсного стекла необходима термообработка заготовок при температуре 780°C в течение не менее 25 минут.

4.5. Выводы по главе

Ячеистая структура синтезируемого в процессе термообработки материала выше 700°C начинает возникать и соответственно снижаться кажущаяся плотность материала только, начиная с определенной концентрации щелочи. Для решения задачи получения легкого материала были исследованы продукты, получающиеся при термообработке смеси трепела с раствором щелочи различной концентрации.

Заметная ячеистая структура начинает возникать при соотношении (масс.) NaOH/трепел $0,12 \div 0,15$, но низкая плотность получаемого продукта ниже $500-400 \text{ кг/м}^3$, достигается при соотношении (масс.) NaOH/трепел $0,20 \div 0,25$.

Концентрация NaOH в сернисто-щелочном отходе составляет 8,6 масс.%. Для получения легкого ячеистого продукта требуется увеличить соотношение NaOH/трепел до $0,20 \div 0,25$ при существующем исходной концентрации щелочи. 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 материала и получения исходных данных по термообработке сырья были проведены кинетические эксперименты по расширению сырцовый массы.

В ходе исследований выявлены особенности процесса расширения заготовок в изотермических условиях. Скорость расширения в начальный период времени возрастает до максимального значения, а затем начинает снижаться до полного прекращения расширения. Таким образом зависимость скорости процесса расширения от времени представляет собой кривую с одним максимумом.

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°C в течение не менее 25 минут.

Таким образом, при утилизации сернисто-щелочного отхода и использовании его ресурсного потенциала в виде гидроксида натрия, могут быть получены безопасные гранулированные материалы двух типов: с насыпной плотностью $1200-1250 \text{ кг/м}^3$ при адсорбции сернисто-щелочного раствора трепелом и легкие гранулы, с насыпной плотностью $200-400 \text{ кг/м}^3$, при адсорбции сернисто-щелочного раствора смесью порошков стекла и трепела. Для утилизации сернисто-щелочных отходов с получением указанных безопасных продуктов была предложена технологическая схема.

5. Технологическая схема утилизации сернисто-щелочных отходов с получением безопасных гранулированных 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 $250 \div 400 \text{ кг/м}^3$.

5.1. Технологическая схема

Представленные выше исследования позволили сформулировать требования к технологической схеме утилизации сернисто-щелочных отходов с использованием их ресурсного потенциала и получением двух безопасных гранулированных материалов, тяжелого и легкого. Предложенная схема представлена на рис. 5.1.

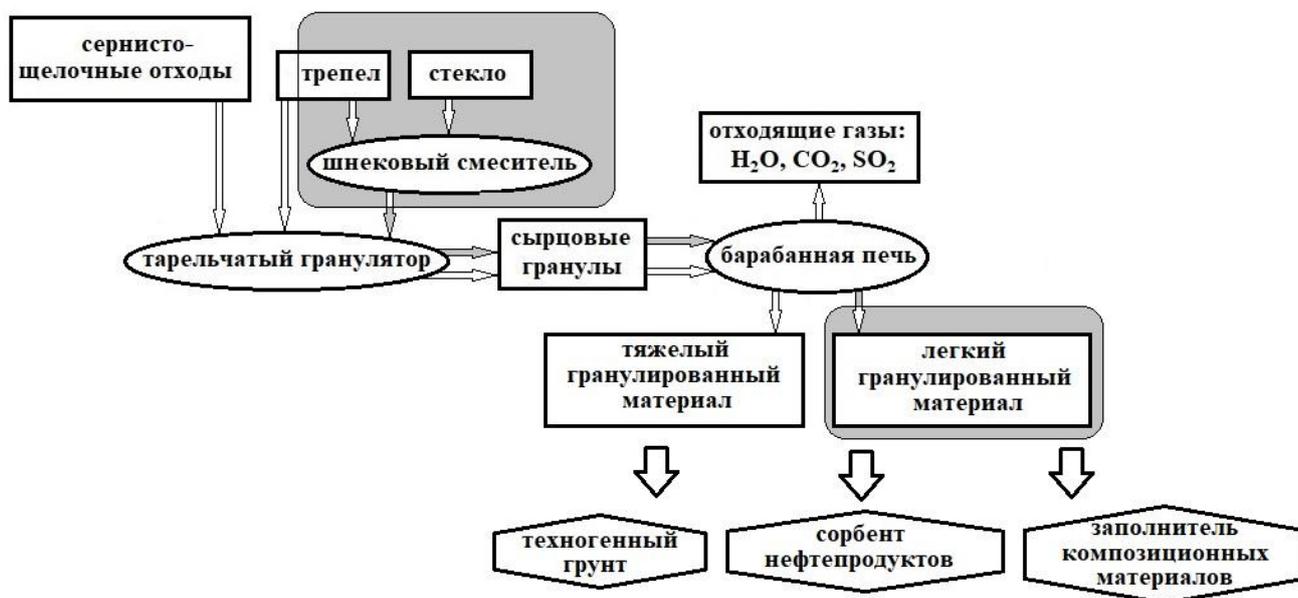


Рис. 5.1. Схема утилизации сернисто-щелочных отходов с применением трепела и получением экологически безопасных продуктов

Предлагаемая технологическая схема может быть реализована в двух вариантах с получением гранулированного тяжелого и гранулированного легкого материала. 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 могут быть использованы в качестве техногенного грунта.

По второму варианту, позволяющему синтезировать легкие гранулы и отмеченному на схеме серым цветом, порошок трепела дополнительно смешивается с порошком натрий-кальциевого стекла в шнековом смесителе и сернисто-щелочной отход гранулируется с полученной смесью порошков. В дальнейшем полученные сырцовые гранулы подвергаются термообработке в барабанной печи при температуре $760\div 780^{\circ}\text{C}$ в течение $15\div 20$ 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 заполнителя композиционных материалов.

5.2. Практическая реализация предложенной схемы

Предложенная технология была реализована на практике в пилотном масштабе для утилизации сернисто-щелочного раствора и получения тяжелого гранулированного материала на одном из предприятий Пермского края о чем имеется соответствующий акт внедрения.

Работа тарельчатого гранулятора в работе показана на рис. 5.2. 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 гранулы образуют стеклообразный прочный силикатный материал.



Рис. 5.2. Получение сырцовых гранул в тарельчатом грануляторе из сернисто-щелочных отходов и трепела

На рис. 5.3 представлен внешний вид печи обжига. Фотография полученного в результате испытаний гранулированного силикатного материала представлена на рис. 5.4.



Рис. 5.3. Внешний вид барабанной печи обжига



Рис. 5.4. Полученный после обжига тяжелый гранулированный материал

Таким образом, предложенная технология утилизации сернисто-щелочных отходов с получением экологически безопасного материала из щелочной составляющей сернисто-щелочных отходов и преобразовать высокотоксичные сераорганические соединения в оксид серы (IV) невысокого класса опасности. Материал может быть складирован на открытых площадках без ограничений, как показано на рис. 5.5.



Рис. 5.5. Складирование полученного гранулированного материала на открытой площадке

5.3. Материальный баланс процесса утилизации сернисто-щелочных отходов

Исследованные в данной работе сернисто-щелочные стоки по данным химического анализа в своем составе содержали 8,6 масс. % гидроксида натрия и 1,4 масс. % серы (II). Плотность раствора составляет 1,094 кг/м³.

Для проектирования пилотной установки по утилизации сернисто-щелочных отходов производительностью 200 литров в смену, был составлен материальный баланс предлагаемого процесса, представленный в Таблице 5.1.

Таблица 5.1.

Материальный баланс утилизации сернисто-щелочных отходов на тонну сернисто-щелочного раствора

Входной поток		Выходной поток	
Компонент	Масса, кг	Компонент	Масса, кг
Вода*	908,6	Вода	926,3
NaOH	78,6	Силикатный материал	2560,9
Сера** (II)	12,8	Сера*** (IV)	12,8
Трепел	2500,0		
<i>Итого:</i>	<i>3500</i>	<i>Итого:</i>	<i>3500</i>

* Вода с органическими примесями

** Сера (II) в составе сераорганических соединений и сульфидов

*** Сера (IV) в составе диоксида серы

Тонна сернисто-щелочных отходов имеет объем 914 л и содержит 78,6 кг NaOH в пересчете на сухое вещество и 12,8 кг серы (II) в составе сераорганических соединений. Окисление всей серы (II) приведет к образованию 25,6 кг оксида серы (IV).

В процессе термообработки гидроксид натрия разлагается с выделением 17,7 кг воды и 60,9 кг Na₂O, который присоединяясь к трепелу образует силикат. Вода,

выделившаяся при разложении гидроксида удаляется совместно со свободной водой.

Оксид серы (IV) удаляется совместно с отходящими газами и требует установки системы его утилизации известными способами. Для выбора необходимого оборудования необходимо знать производительность оборудования по оксиду серы (IV). Если из тонны сернисто-щелочных отходов при утилизации образуется 25,6 кг оксида серы (IV), то при утилизации 200 литров в смену за восьмичасовую смену перерабатывается 218,8 кг сернисто-щелочного раствора. В смену будет производиться 6,10 кг диоксида серы или 0,763 кг диоксида серы в час.

Полученное значение может быть принято за основу для проектирования очистной установки по удалению диоксида серы из отходящих газов.

5.4. Выводы по главе

Предлагаемая технологическая схема может быть реализована в двух вариантах с получением гранулированного тяжелого и гранулированного легкого материала. 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 могут быть использованы в качестве техногенного грунта.

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 с полученной смесью порошков. В дальнейшем

полученные сырьевые гранулы подвергаются термообработке в барабанной печи при температуре $760\div 780^{\circ}\text{C}$ в течение $15\div 20$ 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 заполнителя композиционных материалов.

6. Применение продуктов, полученных в ходе утилизации сернисто-щелочных отходов

Установлено, что утилизация сернисто-щелочных отходов возможна с использованием их ресурсного потенциала путем превращения в экологически безопасный силикатный материал, взаимодействием с природным минералом – трепелом. В процессе термообработки сернисто-щелочные отходы, как материал второго класса опасности, превращается в безопасный силикатный гранулированный материал, имеющий пятый класса опасности, который и может складироваться в окружающей среде. Однако если рассматривать полученный безопасный материал с точки зрения принципов циркуляционной экономики, то следует найти ему практическое использование в виде востребованных продуктов.

Предлагаемая технологическая схема может быть реализована в двух вариантах с получением гранулированного тяжелого и гранулированного легкого материалов, обладающих комплексом присущих им потребительских свойств. Поэтому в работе были проведены исследования, направленные на практическое использование полученных в ходе утилизации сернисто-щелочных отходов в форме конкретных продуктов. Тяжелый гранулированный материал был рассмотрен, как техногенный грунт, а легкий гранулированный материал, как сорбент нефтепродуктов и как наполнитель для композиционных материалов.

6.1. Применение тяжелого гранулированного материала

Для предварительного изучения физико-механических характеристик полученного из сернисто-щелочного отхода тяжелого гранулированного продукта были проведены испытания¹, рекомендованные российскими государственными стандартами для природных и техногенных грунтов.

¹ Работы проведены совместно с сотрудниками кафедры строительного производства и геотехники ПНИПУ

На основании проведенного ситового анализа был сделан вывод, что полученный материал по гранулометрическому составу соответствует песку пылеватому (содержание частиц диаметром более 0,1 мм составляет менее 75%). Плотность частиц техногенного грунта примерно на 30% ниже плотности природных грунтов. По характеристике водопроницаемости полученный продукт близок к плотным супесям и суглинкам.

Начальный коэффициент пористости при коэффициенте уплотнения 0,99 составил 0,9, что соответствует пористости 47%. Оптимальная влажность составила 56%, что превышает средние значения этого показателя для природных песчаных и глинистых грунтов примерно в 4,5 и 2,5 раза соответственно.

По результатам исследований техногенный грунт возможно применять для устройства неответственных технологических отсыпок, к которым не предъявляются требования по несущей способности и деформативности. Требуется дополнительные исследования для определения возможности применения полученного техногенного грунта в несущих земляных сооружениях.

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».

Для предварительного изучения физико-механических характеристик полученного продукта были проведены испытания, рекомендованные российскими государственными стандартами для природных и техногенных грунтов. В качестве объекта исследований был выбран гранулированный материал, полученный из сернисто-щелочного отхода по предложенной технологии на пилотной установке и пролежавший на открытой площадке 22 месяца.

Гранулометрический состав материала был определен по ГОСТ 12536-2014 ситовым методом с промывкой водой. Были отобраны пробы массой 100 г в воздушно-сухом состоянии. На первом этапе навеска была помещена на сито

диаметром отверстий 0,1 мм и промыта под струей воды до видимого отсутствия в фильтрате взвешенных частиц. Оставшиеся на сите частицы были высушены в сушильном шкафу и просеяны через сита диаметром 10; 5; 2; 1; 0,5; 0,25 мм. Результаты частного определения гранулометрического состава приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1.

Результаты частного определения гранулометрического состава
гранулированного материала

Результаты определения гранулометрического состава	
Размер фракции, мм	Процент от общей массы, %
>10	0
5-10	0
2-5	0,11
1-2	3,72
0,5-1	14,02
0,25-0,5	11,96
0,1-0,25	14,19
<0,1	56,0

На основании проведенного ситового анализа был сделан вывод, что в соответствии с ГОСТ 25100-2020 «Грунты. Классификация», полученный материал по гранулометрическому составу соответствует песку пылеватому (содержание частиц диаметром более 0,1 мм составляет менее 75%).

Далее была предпринята попытка определения плотности твердых частиц материала ρ_s пикнометрическим методом по ГОСТ 5180-2015. Испытание предполагает кипячение пробы грунта с дистиллированной водой на песчаной бане для удаления абсорбированного воздуха. При испытании техногенного грунта реакция кипения была очень бурной, что не позволило верно определить плотность частиц. Поэтому вода была заменена на нейтральную жидкость –

ацетон, что также не противоречит ГОСТу. В результате было получено предварительное значение плотности частиц техногенного грунта, которое составило $1,83 \text{ г/см}^3$. По итогам проведенных исследований можно сделать предварительный вывод о том, что плотность частиц техногенного грунта примерно на 30% ниже плотности природных грунтов.

Следующим испытанием продукта стало предварительное исследование его способности к уплотнению и нахождение максимальной плотности методом стандартного уплотнения по ГОСТ 22733-2016. Метод заключается в установлении зависимости плотности сухого грунта от его влажности при уплотнении. Для испытания был использован прибор механизированного уплотнения грунта падающим грузом с постоянной высоты и пробы техногенного грунта, влажность которых последовательно увеличивалась. Зависимость влажности w от плотности сухого грунта ρ_d приведена на рисунке 6.1.

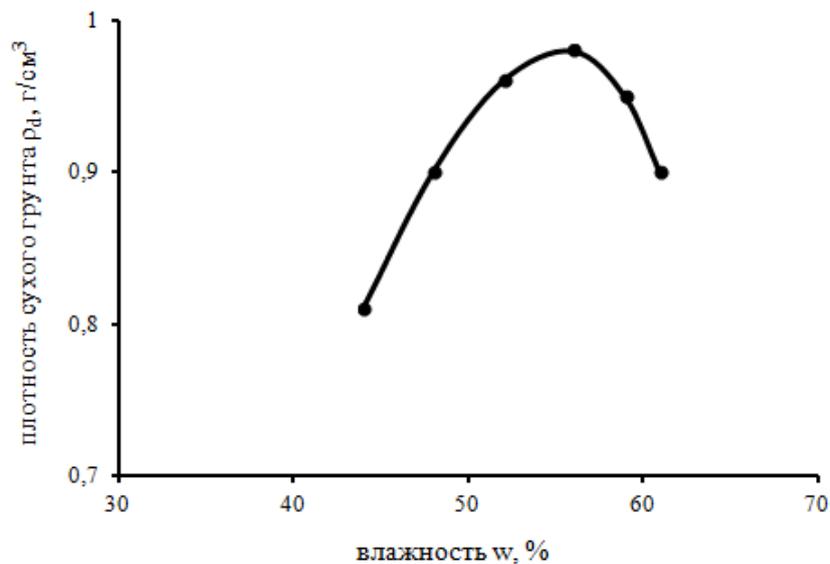


Рис. 6.1. Зависимость влажности w от плотности сухого грунта ρ_d

Значение максимальной плотности сухого грунта по результатам предварительных испытаний стандартного уплотнения составило $\rho_d = 0,98 \text{ г/см}^3$ при влажности $w=56\%$. При этих параметрах значение естественной плотности грунта составляет $\rho = 1,53 \text{ г/см}^3$. Таким образом, можно сделать предварительный

вывод о том, что плотность техногенного грунта примерно на 25% ниже плотности природных грунтов, а значение оптимальной влажности, при которой достигается максимальная плотность, выше по сравнению с оптимальной влажностью природных песчаных и глинистых грунтов примерно в 4,5 и 2,5 раза соответственно. При этом характер процесса уплотнения схож с природными грунтами.

Необходимо отметить, что полученный продукт не обладает пластичностью, характерной глинистым грунтам, то есть техногенный грунт не обладает способностью деформироваться под действием внешних давлений без нарушения сплошности и не сохраняет приданную форму после снятия нагрузки.

Для оценки способности техногенного грунта пропускать воду, было проведено определение коэффициента фильтрации K_f по ГОСТ 25584-2016. Для проведения испытания был использован фильтрационный прибор для определения коэффициента фильтрации песчаных грунтов при переменном градиенте напора. В прибор была помещена проба материала с плотностью $\rho = 1,48 \text{ г/см}^3$ при влажности $w = 62\%$, что соответствует коэффициенту уплотнения $K_{упл} = 0,93$. В результате испытания был получен коэффициент фильтрации материала $K_f = 0,013 \text{ м/сут}$. В соответствии с ГОСТ 25100-2020 «Грунты. Классификация» техногенный грунт может быть предварительно классифицирован как «слабоводопроницаемый». По характеристике водопроницаемости полученный продукт близок к плотным супесям и суглинкам.

Для определения степени пучинистости материала были проведены испытания на определение относительной деформации морозного пучения на приборе УПГ-МГ4 «Грунт» по ГОСТ 28622-2012. Образец материала готовился в обойме прибора методом послойного трамбования. Значение плотности составило $\rho = 1,38 \text{ г/см}^3$ при влажности $w = 62\%$, что соответствует коэффициенту уплотнения $K_{упл} = 0,87$. В результате проведенного испытания относительная деформация пучения составила $\varepsilon_{пн} = 0,068$, согласно которой техногенный грунт может быть предварительно классифицирован по ГОСТ 25100-2020 «Грунты.

Классификация» как «среднепучинистый». По степени пучинистости полученный продукт близок к пылеватым пескам, супесям и суглинкам.

Далее у полученного техногенного грунта были предварительно определены характеристики прочности и деформируемости по ГОСТ 12248-2010.

Деформационные характеристики материала были получены по результатам предварительных испытаний компрессионного сжатия. В прибор была помещена проба материала с плотностью $\rho = 1,51 \text{ г/см}^3$ и влажностью $w = 56\%$, что соответствует коэффициенту уплотнения $K_{упл} = 0,99$. Нагрузка на образцы передавалась ступенями равными 25, 50, 100, 200. Переход к каждой следующей ступени осуществлялся при достижении условной стабилизации грунта, за критерий которой принималось приращение деформации, не превышающее 0,05 % за 6 часов. Компрессионная кривая зависимости коэффициента пористости e от действующего давления P частного испытания приведена на рисунке 2.

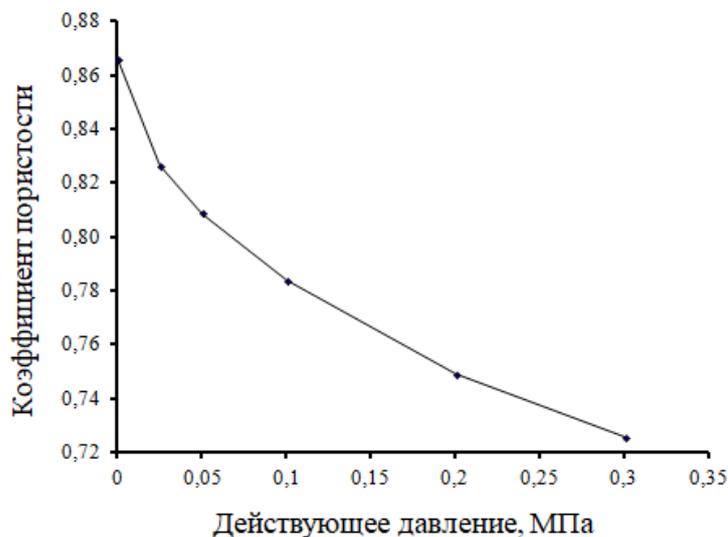


Рис. 6.2. Зависимость коэффициента пористости e от действующего давления P , построенная по результатам компрессионного испытания

По компрессионной кривой видно, что характер деформирования техногенного грунта аналогичен деформированию природного грунта. В результате компрессионных испытаний было получено нормативное значение

одомерического модуля деформации в интервале строительных давлений 0,1-0,2 МПа $E_{\text{од}} = 5,8$ МПа. Для перехода от одомерического модуля к модулю деформации, который используется при расчете деформаций грунтовых массивов, согласно СП 22.13330.2016 «Основания зданий и сооружений» необходим эмпирический коэффициент $m_{\text{од}}$, который зависит от типа грунта и принимается в зависимости от физического состояния грунтов равным 1,0-3,0. Так как испытуемый материал не является природным грунтом, для полноценной оценки его деформационных характеристик необходимы дальнейшие исследования, в том числе крупномасштабные. Другой деформационной характеристикой, по которой можно оценить деформативность материала, является коэффициент сжимаемости m_0 . В диапазоне давлений 0,1-0,2 МПа средний коэффициент сжимаемости испытанных образцов составил $m_0 = 0,34 \text{ МПа}^{-1}$, что позволяет классифицировать грунт как среднесжимаемый.

Прочностные характеристики техногенного грунта были получены по методу одноплоскостного неконсолидированного среза, который позволяет получить значения угла внутреннего трения и удельного сцепления в нестабилизированном состоянии. Образцы для испытаний на срез были подготовлены с плотностью $\rho = 1,44 \text{ г/см}^3$ при влажности $w = 59\%$, что соответствует коэффициенту уплотнения $K_{\text{упл}} = 0,92$. Испытание на срез проводилось в кинематическом режиме с заданной скоростью среза 0,5 мм/мин. Образцы испытывались при значениях нормального давления 100, 200 и 300 кПа.

Усредненная предельная прямая, построенная по результатам предварительных испытаний на одноплоскостной срез, приведена на рисунке 6.3.

В результате испытаний одноплоскостного среза были получены нормативные значения прочностных характеристик материала: угол внутреннего трения $\varphi = 18^\circ$ и удельное сцепление $c = 79$ кПа. Таким образом, можно сделать предварительный вывод о том, что полученный материал обладает высоким сопротивлением сдвигу, а полученные параметры прочности близки к нормативным значениям глин полутвердой консистенции согласно СП 22.13330.2016 «Основания зданий и сооружений».

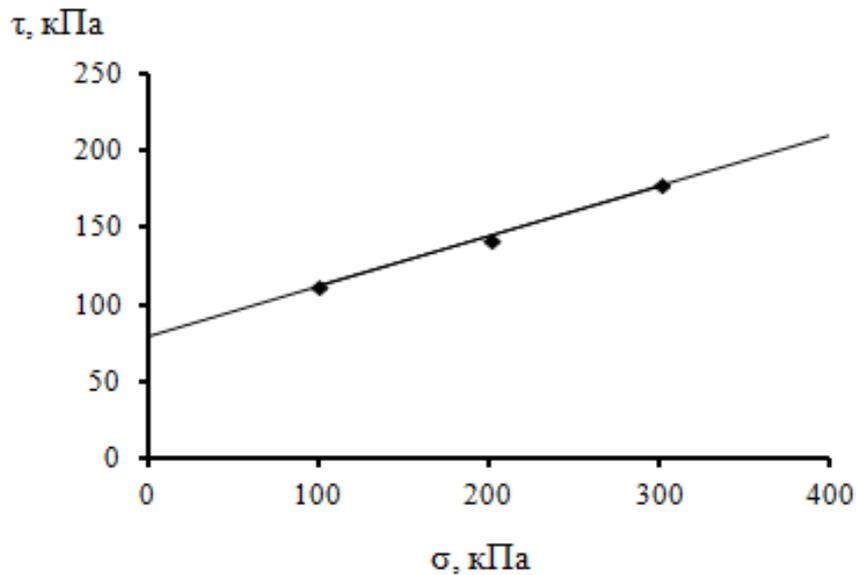


Рис. 6.3. Предельная прямая, построенная по результатам испытаний на одноплоскостной срез

На основании результатов проведенных предварительных испытаний, можно сделать вывод о том, что полученный материал обладает характеристиками как связного, так и несвязного грунта. Гранулометрический состав продукта близок к пылеватым пескам. С несвязным грунтом его также объединяет отсутствие пластичности. При этом техногенный грунт имеет высокие показатели прочности и низкую водопроницаемость, характерные связным грунтам. По коэффициенту сжимаемости материал среднесжимаемый, по степени пучинистости – среднепучинистый, что также близко к связным грунтам. Плотность материала примерно на 25% ниже плотности природного грунта.

При изучении свойств техногенного грунта обращает на себя внимание также плотность частиц, которая в среднем на 30% ниже аналогичного показателя природных грунтов. Необходимо отметить, что изучаемый грунт характеризуется свойствами одновременно как несвязных, так и связных грунтов. Определенный интерес представляют прочностные характеристики этого грунта полученные в

условиях неконсолидированного сдвига: угол внутреннего трения $\varphi = 18^\circ$ и удельное сцепление $c = 79$ кПа.

Начальный коэффициент пористости при коэффициенте уплотнения 0,99 составил 0,9, что соответствует пористости 47%. Оптимальная влажность составила 56%, что превышает средние значения этого показателя для природных песчаных и глинистых грунтов примерно в 4,5 и 2,5 раза соответственно.

По результатам предварительных исследований техногенный грунт возможно применять для устройства неответственных технологических отсыпок, к которым не предъявляются требования по несущей способности и деформативности. Требуются дополнительные исследования для определения возможности применения полученного техногенного грунта в несущих земляных сооружениях.

6.2. Применение легкого гранулированного материала

В результате предложенного способа утилизации сернисто-щелочных отходов путем их гранулирования и обжига со смесью порошков стекла и трепела получается легкий гранулированный материал, фотография образца которого представлена на рис. 6.4.

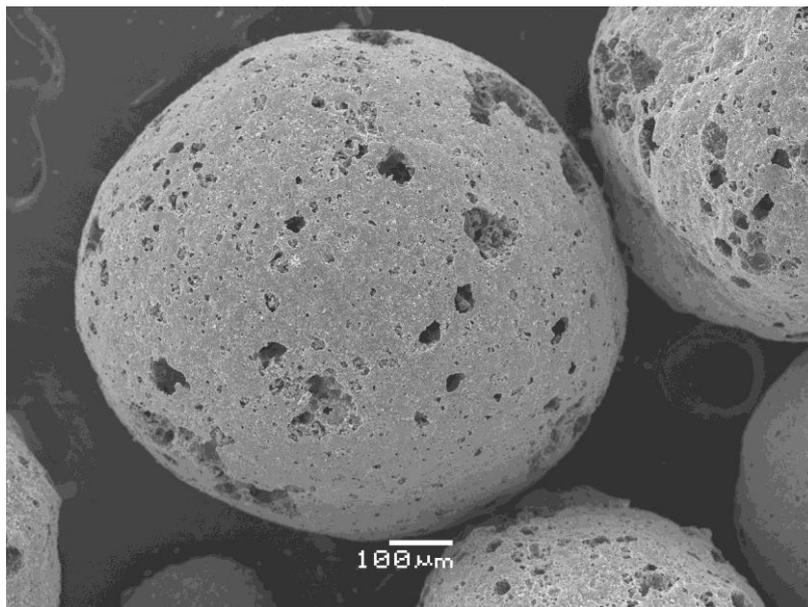


Рис. 6.4. Микрофотография внешнего вида легкого гранулированного материала

Материал имеет ячеистую структуру и низкую насыпную плотность $200\div 400 \text{ кг/м}^3$, что предполагает его высокие теплоизоляционные свойства и возможность плавать в водных растворах и большинстве жидкостей.

Внутреннее строение гранул представлено на рис. 6.5.

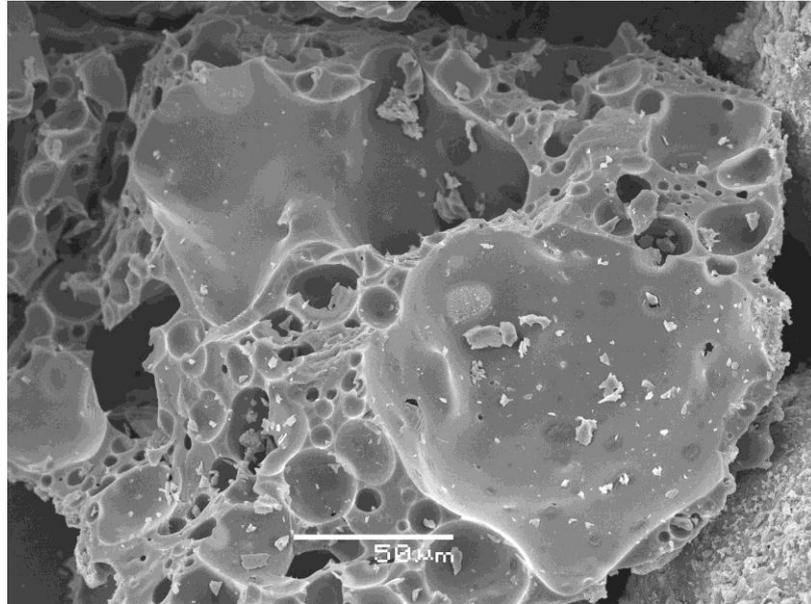


Рис. 6.5. Микрофотография скола легкой ячеистой гранулы

Наличие значительной доли замкнутых сферических пор предполагает возможность неограниченного долгого нахождения гранул в контакте с водой без потери плавучести, а высокая удельная поверхность допускает применение гранулированного материала в качестве сорбента.

Исходя из описанного строения гранул и соответствующих свойств, предполагается рассмотреть возможность применения легкого гранулированного материала, полученного из сернисто-щелочного отхода, в качестве двух продуктов: сорбента и легкого заполнителя в композиционных материалах.

6.2.1. Сорбент нефтепродуктов

Сорбционная очистка от веществ нефтехимического и химического комплексов считается одним из самых эффективных методов защиты природы от нефтепродуктов. К достоинствам метода относят высокие мобильность и простоту технического оформления, сравнительно низкие трудо- и энергозатраты, а также безопасность сорбентов для людей и объектов окружающей среды [115].

На сегодняшний день предлагаются многочисленные сорбционные материалы, изготавливаемые главным образом из порошков природного происхождения и промышленных отходов. Смачиваемость поверхности моршковых материалов нефтепродуктами и связывание последних лежит в основе сорбционного действия. Поэтому сорбенты в большинстве своем изготавливаются из материалов, обладающих развитой пористостью и высокой поверхностью. По типу пористой структуры некоторые авторы подразделяют сорбенты на три типа: с закрытой пористостью, с глобулярной и с волокнистой [116].

Существенным недостатком многих сорбентов является их невысокая плавучесть, приводящая к загрязнению дна и берегов водоемов самим сорбентом и продуктами сорбции нефтепродуктов. Применение нетканых материалов для сбора и локализации отработанных сорбентов позволяет избежать указанного негативного явления [117].

Проблема предотвращения загрязнения дна водоемов продуктами сорбционного взаимодействия может быть решена путем использования сорбентов невысокой плотности с высокой плавучестью.

К сорбентам обычно, помимо требования высокой сорбционной емкости по отношению к различным нефтепродуктам, предъявляется требование безопасной утилизации или доступности регенерации и низкой стоимости. Этим требованиям отвечает гранулированный ячеистый силикатный материал, получение которого описано выше. Такой гранулят имеет хорошую плавучесть вследствие низкой

плотности, а химическое строение предполагает его устойчивость в контакте с большинством нефтепродуктов и возможность термической регенерации.

Для экспериментов применяли ячеистый гранулированный материал, полученный по описанной выше методике с утилизацией сернисто-щелочного отхода. Структура гранул, содержащих как открытые, так и закрытые поры, допускает плавучесть материала даже при насыщении гранул сорбированными нефтепродуктами. Одновременно неорганическая природа материала ячеистого сорбента допускает его многократную термическую паровую или кислородную регенерацию с отделением полученных нефтепродуктов и возвращением регенерированного сорбента для новых циклов сорбции.

Влагоемкость и нефтеемкость определяли при 20°C в соответствии с ТУ 214-10942238-03-95. Эксперименты по сорбции проводили с гранулированным ячеистым материалом фракционного состава 1,25÷2,50 мм, имеющего насыпную плотность 230 кг/м³. Была исследована емкость сорбента по воде и по модельным органическим соединениям, в качестве которых применяли индивидуальные вещества: алканы (гексан и изо-октан), полярное кислородсодержащее вещество (изо-амиловый спирт) и ароматические вещества (толуол и п-ксилол). Выбор данных веществ для моделирования процесса сорбции был обусловлен тем фактом, что вещества представляют собой характерные для нефти органические компоненты.

Определение сорбционной емкости осуществляли через каждые десять минут на протяжении полутора часов. Полученные результаты экспериментов кинетики поглощения вышеназванных веществ представлен на рис. 6.6.

В начальный период, определяемый в 20-25 минут, материал интенсивно сорбирует все исследованные вещества, но впоследствии сорбция замедляется и останавливается на определенном пределе.

Величина предельной сорбции является максимальной из следованных веществ для воды и незначительно ниже для изоамилового спирта, что можно объяснить высокой полярностью данных веществ. Это положение согласуется с

тем фактом, что наименьшая сорбционная емкость наблюдается для самого неполярного из исследованных веществ – гексана.

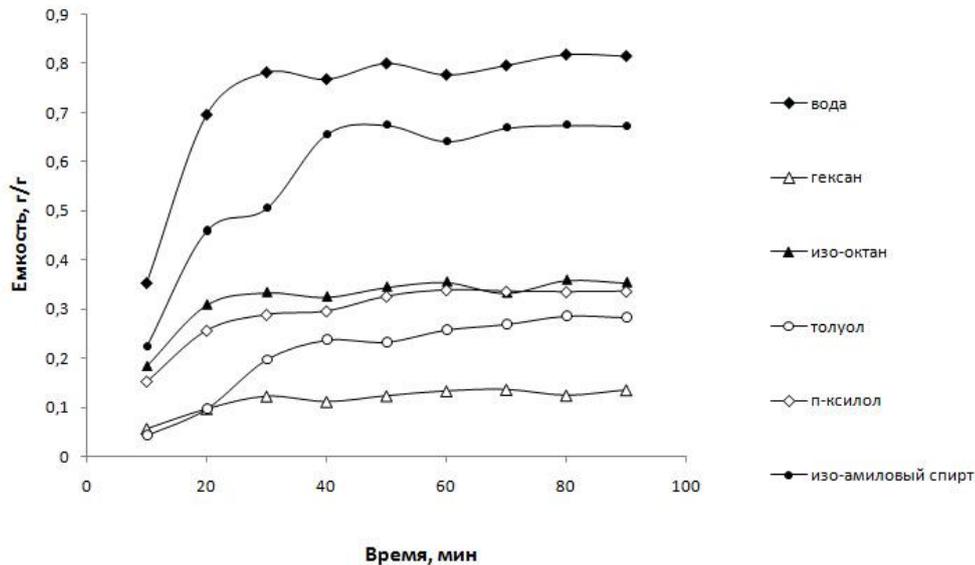


Рис. 6.6. Кинетика поглощения индивидуальных веществ гранулированным ячеистым силикатным сорбентом

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

Сорбционная емкость предложенного ячеистого сорбента существенно отличается для различных сорбируемых веществ. Тем не менее, по нашему мнению, материал может быть рекомендован в процессе очистки поверхности водных объектов как сорбент нефтепродуктов по причине характерных для него возможности регенерации и многократного применения, а также хорошей плавучести.

Высокая плавучесть материала обеспечивает высокую технологичность распределения материала по загрязненной водной поверхности и сбор гранул с сорбированными нефтепродуктами. Кинетические кривые допускают предложить время контакта плавучего сорбента с загрязненной поверхностью в пределах от 30 минут до предельного насыщения.

В связи с необходимостью длительного нахождения сорбента на поверхности воды проведены дополнительные исследования плавучести гранулированного материала. Для этого 100 г гранулированного материала были помещены в химический стакан с дистиллированной водой, где находились при комнатной температуре в течение тридцати суток и ежедневно перемешивались. По завершению выдержки вода с плавающими гранулами была слита, гранулы высушены и прокалены до полного удаления воды. В результате было установлено, что не менее 94 масс.% гранул сохраняют плавучесть в течение длительного времени и могут быть использованы в качестве плавучего сорбента.

Несмотря на существенные отличия в пределе насыщения легкого гранулированного ячеистого продукта в отношении различных веществ, сорбционная емкость материала сопоставима с емкостью товарных сорбентов и продукт рекомендуется для очистки поверхности водных объектов от нефтепродуктов в качестве сорбента по причине допустимости его неоднократной регенерации и циклического использования, а также его хорошей плавучести.

6.2.2. Заполнитель композиционных материалов

Помимо применения легкого гранулированного материала в качестве сорбента была рассмотрена возможность его применения² как заполнителя в композиционных материалах.

Выявлено, что одноосное сжатие слоя ячеистого гранулированного материала в замкнутом объеме сопровождается разрушением поверхностных

² Работы проведены совместно с сотрудниками Центра экспериментальной механики ПНИПУ

ячеек в участках контакта гранул друг с другом и превращению сферической формы гранул в многогранную. Найденный эффект позволил получить композиционные материалы с наполнителем из полиячеистых гранул при аномально высокой для композиционных материалов долей наполнителя.

Зависимость для гранул фракции 2÷5 мм напряжения сжатия, равное по модулю удельной нагрузке P от величины объемной деформации приведена на рис. 6.7.

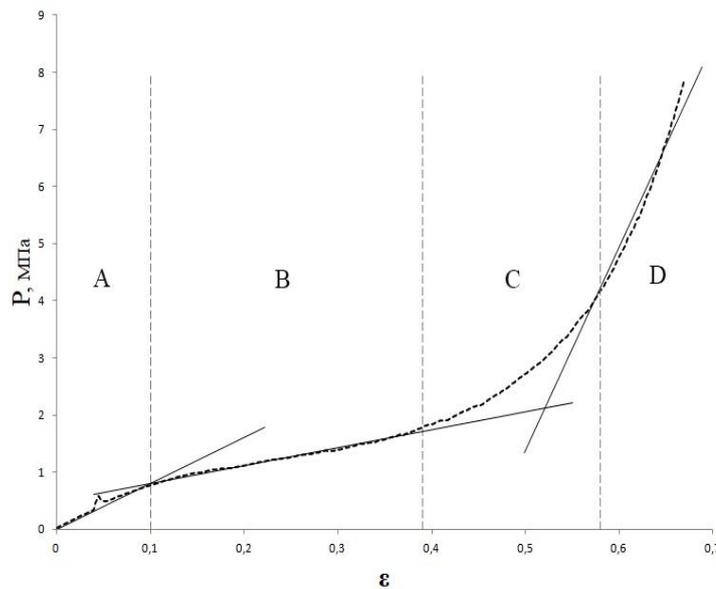


Рис. 6.7. Зависимость для гранул фракции 2÷5 мм напряжения сжатия P от величины объемной деформации ε

На представленной на рис. 6.7 зависимости напряжения сжатия для гранул фракции 2-5 мм от величины объемной деформации можно отметить четыре зоны, отличающиеся по характеру кривой - А, В, С и D. Зоны А, В и D аппроксимируются линейными зависимостями, показанными на графике, с коэффициентом квадратичной достоверности более 0,95. Зона С является переходной. Выявленный характер кривой объясняется различными механизмами деформации при увеличении нагрузки. На участке А кривой происходит упругая деформация гранул, как цельных сфер. На участке В наблюдается разрушение поверхностных слоев ячеек у гранул при сохранении целостности основного объема гранул и уплотнение упаковки за счет перехода сферической формы

гранул в многогранную. Наконец, на участке D идет сжатие обломков ячеек гранул.

Выявленный эффект позволяет повышать плотность упаковки сферического полячеистого заполнителя существенно выше, чем это допускается для моноячеистого заполнителя.

Фотографии, представленные на рис. 6.8 и 6.9 подтверждают предложенный механизм разрушения гранул при контролируемом сжатии.

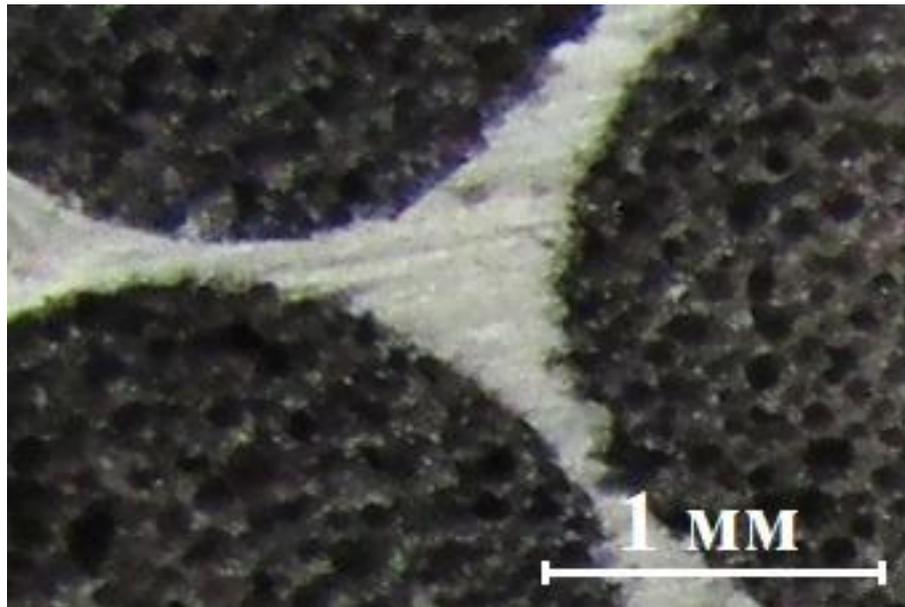


Рис. 6.8. Фото среза композиционного материала с заполнителем из гранулированного полячеистого материала и связкой из полиэфира, изготовленный при 0,25 МПа

На срезах композиционного материала, полученного сжатием при контролируемых нагрузках смеси гранулированного полячеистого материала с добавкой 30 масс.% Butanox M-50 - полиэфирной смолы и белого пигмента, прослеживается эффект разрушения поверхностных слоев ячеек и образования многогранной гранулы при определенной внешней нагрузке, соответствующей участку В приведенной выше кривой.

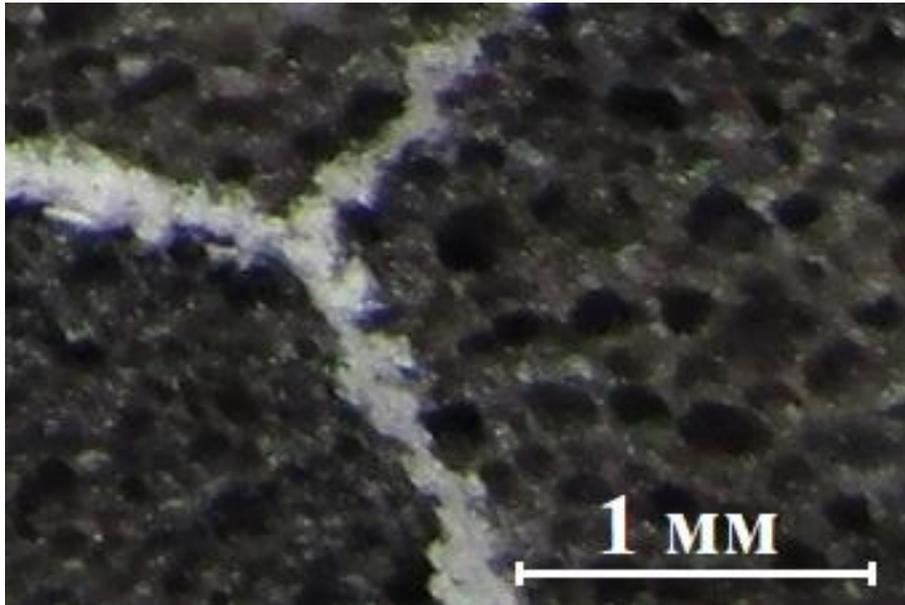


Рис. 6.9. Фото среза композиционного материала с наполнителем из гранулированного полиячеистого материала и связкой из полиэфира, изготовленный при 0,5 МПа

В процессе сжатия и контролируемого разрушения слоя гранул ячеистого гранулированного материала происходит увеличение плотности упаковки гранул, сопровождающееся разрушением поверхностных слоев гранул, но без нарушения целостности гранул.

Результатом описанного контролируемого механизма разрушения поверхностного слоя гранулированного полиячеистого материала является рост кажущейся плотности слоя гранулированного материала в процессе сжатия, но без нарушения целостности гранул.

Выявленный эффект позволяет повышать плотность упаковки сферического полиячеистого наполнителя существенно выше, чем это допускается для моноячеистого гранулированного наполнителя.

Полученные при контролируемом напряжении сжатия при синтезе композиционные материалы на основе полиэфирной смолы с легким гранулированным наполнителем 15 масс.% показали прогнозируемое изменение основных эксплуатационных свойств. Например, на рис. 6.10 показано изменение

коэффициента теплопроводности в зависимости от кажущейся плотности полученных композиционных материалов.

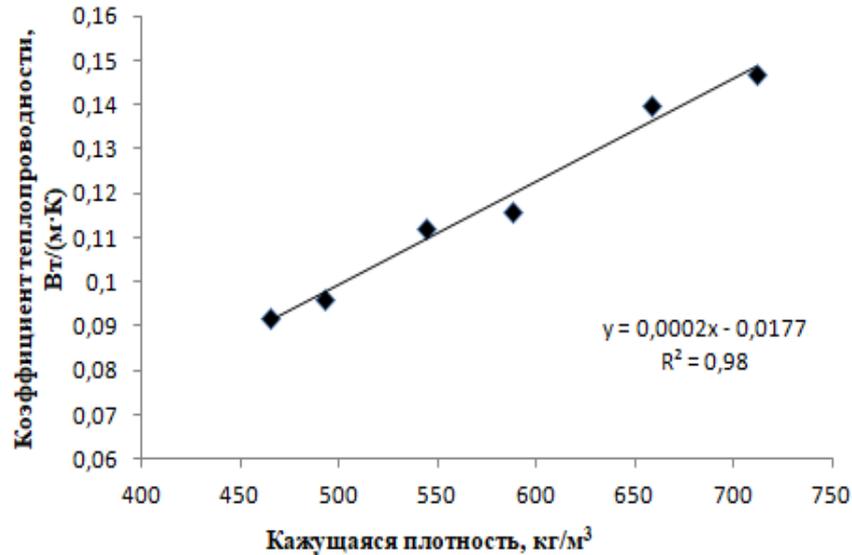


Рис. 6.10. Зависимость коэффициента теплопроводности композиционных материалов с наполнителем из легкого гранулированного материала от кажущейся плотности

В пределах исследованной области плотности полученных композиционных материалов, составляющей 465÷711 кг/м³ исследованные зависимости коэффициента теплопроводности и предела прочности на сжатие можно считать линейными, а полученный композиционный материал сравним по свойствам с существующими аналогичными теплоизоляционными материалами.

6.3. Выводы по главе

Установлено, что полученные по предложенной схеме утилизации сернисто-щелочных отходов материалы могут представлять собой, как тяжелые, так и легкие гранулы. В обоих случаях полученные материалы экологически безопасны и могут применяться на практике, как продукты, обладающие комплексом присущих им потребительских свойств и сопоставимые по этим свойствам с аналогами.

Таким образом, получаемый композиционный материал с ячеистым

заполнителем обладает высокими эксплуатационными характеристиками, соответствующими теплоизоляционным материалам.

Таким образом, показано, что 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.

Тяжелый гранулированный материал, полученный при утилизации сернисто-щелочного отхода, возможно применять как техногенный грунт для устройства неответственных технологических отсыпок, к которым не предъявляются требования по несущей способности и деформативности.

Легкий гранулированный материал, получаемый при утилизации сернисто-щелочных растворов, может находить применение в качестве сорбента нефтепродуктов и заполнителя в композиционных материалах.

Материал рекомендуется в качестве сорбента нефтепродуктов для очистки поверхности водоемов вследствие его свойств, заключающихся в высокой плавучести и возможности циклического многократного использования.

Высокая плавучесть материала обеспечивает высокую технологичность распределения материала по загрязненной водной поверхности и сбор гранул с сорбированными нефтепродуктами. Кинетические кривые допускают предложить время контакта плавучего сорбента с загрязненной поверхностью в пределах от 30 минут до предельного насыщения.

В случае применения легкого гранулированного материала в качестве заполнителя в композиционных материалах обнаружен эффект контролируемого разрушения поверхностного слоя гранулированного полиячеистого материала при сжатии без разрушения целостности гранул. Этот эффект позволяет повышать плотность упаковки сферического полиячеистого заполнителя существенно выше, чем это допускается для моноячеистого гранулированного заполнителя.

Полученные при контролируемом напряжении сжатия при синтезе композиционные материалы с легким гранулированным наполнителем показали прогнозируемое изменение коэффициента теплопроводности. Полученные материалы по теплоизоляционным характеристикам сопоставимы с известными материалами.

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 с получением продуктов, экологическая безопасность которых подтверждена методами биотестирования снижением класса опасности со второго до пятого.

2. Разработана схема утилизации сернисто-щелочных отходов и получения безопасного гранулированного продукта с насыпной плотностью 1200-1250 кг/м³ смешением отхода с трепелом и термообработкой при температуре выше 700°C. 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/м³ 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°C 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/м³, пределом прочности от 1,76 МПа и соответствующим коэффициентом

теплопроводности от $0,092 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, что сопоставимо с характеристиками известных теплоизоляционных аналогов.

6. В соответствии с техническими решениями, предложенными и обоснованными в диссертационной работе спроектирована, изготовлена и запущена пилотная установка по утилизации сернисто-щелочных отходов производительностью 200 литров в смену, о чем имеется соответствующий акт внедрения.

Выводы по работе

1. Научно обоснованы принципы и разработан метод защиты окружающей среды от воздействия токсичных сернисто-щелочных отходов второго класса опасности нефтехимической промышленности путем адсорбции аморфным оксидом кремния, грануляции и термообработки выше 700°C полученной композиции.

2. Установлено, что при утилизации сернисто-щелочных отходов предложенным методом, щелочь взаимодействует с аморфным оксидом кремния с образованием экологически безопасного силикатного материала, а сераорганические соединения окисляются до оксидов серы (IV) и углерода(IV).

3. Необходимыми условиями прямого синтеза легких ячеистых силикатных сорбентов из сернисто-щелочного отхода и аморфного оксида кремния является наличие в сырьевом материале наноразмерной транспортной пористости, а для практической целесообразности – невысокая стоимость такого материала.

4. Определены условия получения легкого гранулированного материала из сернисто-щелочного раствора и аморфного оксида кремния в форме природного минерала - трепела, заключающиеся в необходимости добавления в сырьевую смесь с трепелом порошка стекла в количестве $81\div 85$ масс. %, как инертного заполнителя для достижения соотношения (масс.) $\text{NaOH}/\text{трепел}$ до $0,20\div 0,25$ и последующей термообработки заготовок при 780°C не менее 25 минут.

5. Ячеистый силикатный материал может быть рекомендован для очистки поверхности водоемов от нефтепродуктов, как сорбент, обладающий

возможностью неоднократного циклического использования и имеющий высокую плавучесть.

6. Предложенная технология утилизации сернисто-щелочных отходов с получением безопасного материала в виде ячеистого материала позволяет не только синтезировать экологически безопасный материал, но и использовать полученный материал в качестве сорбента нефтепродуктов с емкостью для различных модельных углеводородов от 0,12 до 0,81 г углеводорода на грамм сорбента.

7. При одноосном сжатии слоя легкого гранулированного материала обнаружен эффект контролируемого разрушения гранул, выражающийся в разрушении поверхностного слоя гранул и перехода гранул в полигональную форму и увеличения доли объемного заполнения. Использование данного эффекта позволяет получить композиционные материалы с аномально высокой долей заполнения, достигающей 90 об.%. Полученные при контролируемом напряжении сжатия при синтезе композиционные материалы с легким гранулированным наполнителем показали прогнозируемое изменение коэффициента теплопроводности и по теплоизоляционным характеристикам сопоставимы с известными теплоизоляционными материалами.

Список литературы

1. Абдрахимов Ю.Р., Ахмадуллина А.Г., Смирнов И.Н. Обезвреживание и использование сернисто-щелочных отходов нефтепереработки и нефтехимии. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990. 56 с.
2. Будник В.А., Бобровский Р.И., Бабкин Д.Е. Комплексные методы очистки сернисто-щелочных сточных вод нефтеперерабатывающих производств // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело.- 2019.- № 5.- С. 58-85.
3. Афанасьев С.В., Садовников А.А., Гартман В.Л., Дульнев А.В., Обысов А.В. Очистка природного газа от сернистых соединений // Деловой журнал Neftegaz.RU.- 2018.- № 10 (82).- С. 88-94.
4. Абдрахманов И.Б., Алимбеков Р.И., Бахтизин Р.Н. и др. Получение, строение и применение продуктов нефтехимии и органического синтеза // Нефтегазовое дело: Уфа, 2017. С. 145-178.
5. Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. Л.: Химия, 1977. 464 с.
6. Абдрахимов Ю.Р., Ахмадуллина А.Г., Смирнов И.Н. Обезвреживание и использование сернисто-щелочных отходов нефтепереработки и нефтехимии. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990. 56 с.
7. Нарзуллаев Ж.У., Собиржонов А.А.У., Мадиев А.Р.У., Мелиев Ш.Ш., Ахмедова О.Б. Изучение физико-химических свойств кислых компонентов природного и нефтяного газов // Вопросы науки и образования.- 2017.- № 2.- С. 23-24.
8. Рахимов Б.Р. Изучение физико-химических свойств кислых компонентов природного и нефтяного газа // Вопросы науки и образования.- 2018.- № 3 (15).- С. 31-32.
9. Давыдова С.Л. Экотоксикология нефти и здоровье человека // Энергия: экономика, техника, экология.- 2006.- № 7.- С. 47-52.
10. Сушинская Т.М., Рыбина Т.М., Гоменюк А.Н., Чубрик С.М., Гинько И.В., Иовве А.В., Рыбина А.Л. Анализ заболеваемости с временной утратой

трудоспособности работников, занятых на нефтеперерабатывающем производстве // Медицинский журнал. -2017.- № 3 (61).- С. 35-42.

11. Ха Т.З., Хоанг Х.И., Шамсутдинова Р.Ш., Балымова Е.С., Ахмадуллина Ф.Ю. Токсичность сточных вод производства тиокола // Вестник Технологического университета. 2017. Т. 20. № 9. С. 124-126.
12. Мельникова Д.В., Волков Д.А. Анализ токсикологического воздействия смазочно-охлаждающих технологических средств промышленных предприятий на организм человека и окружающую среду // Фундаментальные исследования.- 2014.- № 11-7.- С. 1555-1559.
13. Петрова С.Ю., Гомолко Т.Н. Классификация и маркировка опасностей гидроксида калия (твердого чешуированного 95%, жидкого 54%), гипохлорида натрия (жидкого смассовой концентрацией активного хлора 190 и 170 г/л), соляной кислоты (35% раствора) // Здоровье и окружающая среда.- 2015.- Т. 2.- № 25.- С. 119-123.
14. Gräfe, M., Power, G., & Klauber, C. Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry. Hydrometallurgy // 2011.- 108(1-2).- 60–79.
15. Saha, N., Kharbuli, Z. Y., Bhattacharjee, A., Goswami, C., Häussinger, D. Effect of alkalinity (pH 10) on ureogenesis in the air-breathing walking catfish, *Clarias batrachus*. Comparative Biochemistry and Physiology Part A // Molecular & Integrative Physiology.- 2002.-132(2).- 353–364.
16. В.А. Будник, Р.И. Бобровский, Д.Е. Бабкин. Комплексные методы очистки сернисто-щелочных сточных вод нефтеперерабатывающих производств // Нефтегазовое дело.- 2019.- №5.- С. 58-85.
17. Ксандопуло С.Ю., Шурай С.П., Барко А.В. Перспективы очистки стоков нефтеперерабатывающих заводов в целях сохранения качества окружающей среды // Санитарный врач. 2009. No 12. С. 25-33.
Ksandopulo S.Yu., Shurai S.P., Barko A.V. Perspektivy ochistki stokov neftepererabatyvayushchikh zavodov v tselyakh sokhraneniya kachestva

- okruzhayushchei sredy [Prospects of Oil Refineries Draining for Safeguarding of Environment Quality]. *Sanitarnyi vrach –Sanitary Doctor*, 2009, No. 12, pp. 25-33.
18. Мурзакова А.Р., Бадикова А.Д., Кудашева Ф.Х., Цадкин М.А., Гимаев Р.Н. Вопрос очистки сернисто-щелочных стоков нефтеперерабатывающих предприятий // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2007.- Т. 50.- № 2.- С. 103-104.
19. Anisimov, A. V., Andreev, B. V., Eseva, E. A., Polikarpova, P. D., Tarakanova, A. V., & Ustinov, A. S. (2018). Treatment of Sulfide Alkali Waste Waters from Mercaptans Using Distillation. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 52(4), 673–676. doi:10.1134/s0040579518040024
20. Afshar, A. S., Hashemi, S. R., Miri, M., & Setayeshi, P. (2013). The Optimization of Effective Factors on Mercaptan Extraction by Alkaline Solution. *Petroleum Science and Technology*, 31(22), 2364–2370. doi:10.1080/10916466.2011.559508
21. Koncsag, C. I., & Barbulescu, A. (2008). Modelling the removal of mercaptans from liquid hydrocarbon streams in structured packing columns. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47(9-10), 1717–1725. doi:10.1016/j.cep.2007.09.015
22. Бадикова А.Д., Сахибгареев С.Р., Федина Р.А., Рахимов М.Н., Цадкин М.А. Эффективная минеральная добавка на основе отходов нефтехимических производств для бетонной строительной смеси // *Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал*.- 2020.- 12 (1).- 34–40.
23. Муртазаев С.-А.Ю., Батаев Д.К.-С., Исмаилова З.Х.. Мелкозернистые бетоны на основе наполнителей из вторичного сырья: научное издание / М.: Комтехпринт, 2017. – 142 с.
24. Батраков В.Г. Модификаторы бетона: новые возможности и перспективы // *Строительные материалы*.– 2006.– No 10.– С. 4–7.

25. Кузнецова А.Ю., Дубовский Д.А. Модернизация отделение раскисления щелочных отходов ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» // Научно-технический вестник ОАО «НК Роснефть».- 2015.- 2 (39).- 91-92.
26. Пухлий В.А., Журавлев А.А., Пухлий К.В. К вопросу очистки газовых выбросов от сероводорода, сероуглерода и сернистого ангидрида // Энергетические установки и технологии.- 2017.- Т. 3.- № 2.- С. 72-81.
27. Анисимов А.В., Андреев Б.В., Есева Е.А., Поликарпова П.Д., Тараканова А.В., Устинов А.С. Очистка сернисто-щелочных стоков от меркаптанов методом дистилляции // Химическая технология.- 2017.- Т. 18.- № 1.- С. 20-24.
28. Мурзакова А.Р., Бадикова А.Д., Гимаев Р.Н., Цадкин М.А., Кудашева Ф.Х. К очистке промышленных сернисто-щелочных стоков нефтеперерабатывающих предприятий // Башкирский химический журнал.- 2007.- Т. 14.- № 2.- С. 58.
29. Акопян А.В., Андреев Б.В., Анисимов А.В., Есева Е.А., Тараканова А.В., Устинов А.С., Клейменов А.В., Кондрашев Д.О., Храпов Д.В., Есипенко Р.В. Экстракция меркаптанов из легких углеводородных смесей аммиачной водой // Журнал прикладной химии.- 2019.- Т. 92.- № 6.- С. 808-816.
30. Андреев Б.В., Устинов А.С., Акопян А.В., Анисимов А.В., Есева Е.А., Клейменов А.В., Кондрашев Д.О., Храпов Д.В., Есипенко Р.В. Демеркаптанация легких углеводородных фракций крепки аммиаком из сернисто-щелочных стоков // Химическая технология.- 2019.- Т. 20.- № 8.- С. 368-373.
31. Фесенко Л.Н., Черкесов А.Ю., Игнатенко С.И. Физико-химические и экологические аспекты технологии очистки сернисто-щелочных стоков с пиролизных установок // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт.- 2013.- № 5.- С. 44-48.
32. Неделькин В.И., Зачернюк Б.А., Соловьева Е.Н., Корнеева Л.А., Безрядин С.Г. Новые подходы в утилизации серы и сернистых соединений // Материалы

конференции: Экологическая ответственность нефтегазовых предприятий, Оренбург. - 2017. С. 161-163.

33. Черкесов А.Ю. Железо-каталитическая технология очистки высококонцентрированных сероводородсодержащих сточных вод предприятий нефтеоргсинтеза // Водоснабжение и санитарная техника.- 2020.- № 11.- С. 16-26.
34. Фесенко Л.Н., Черкесов А.Ю., Игнатенко С.И., Костюков В.П. Совершенствование технологии очистки высококонцентрированных сульфидных сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. 2012. № 4. С. 67-73.
35. Копылов А.Ю., Насретдинов Р.Г., Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф. Современные жидкофазные методы сероочистки газового сырья // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология.- 2010.- Т. 53.- № 9.- С. 4-8.
36. Ахмадуллина А.Г., Ахмадуллин Р.М., Салин В.Н. Импортзамещающие технологии сероочистки углеводородного сырья и сточных вод на отечественных гетерогенных катализаторах // Нефть. Газ. Новации.- 2015.- № 8.- С. 30-35.
37. Бадикова А.Д., Мурзакова А.Р., Кудашева Ф.Х., Цадкин М.А., Гимаев Р.Н. Поиск путей очистки сернисто-щелочных стоков нефтеперерабатывающих предприятий // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело.- 2005.- № 2.- С. 24.
38. Вильданов А.Ф., Бажирова Н.Г., Мазгаров А.М., Дмитриченко О.И., Шаяхметова В.Ш., Перин В.Н. Опыт эксплуатации установок очистки бутан-бутиленовой фракции сточных вод от соединений серы на омском НПЗ с использованием гомогенного и гетерогенного катализаторов // Химия и технология топлив и масел. -2013.- № 3 (577).- С. 13-16.

- 39 Садыкова З.О., Сироткин А.С., Перушкина Е.В. Интенсификация процесса биокаталитического окисления соединений серы с использованием адаптированных микроорганизмов // Вестник Казанского технологического университета.- 2014.- Т. 17.- № 15.- С. 183-186.
- 40 Перушкина Е.В., Садыкова З.О., Сироткин А.С., Мубаракшина Л.Ф. Очистка промышленных сточных вод от восстановленных соединений серы с использованием иммобилизованных микробных культур // Вода: химия и экология.- 2013.- № 10 (64).- С. 39-44.
41. Савельева А.В., Савельев С.Н., Фридланд С.В., Шайхiev И.Г. Исследование процесса окисления углеводов сернисто-щелочных вод с добавлением биостимулятора в сверхмалых концентрациях // Международная научно-техническая конференция: Инновационные пути решения актуальных проблем природопользования и защиты окружающей среды.- 2018.- С. 190-193.
42. Новиков А.А., Котелев М.С., Иванов Е.В., Винокуров В.А. Перспективы использования микробиологической сероочистки в России // Башкирский химический журнал.- 2010.- Т. 17.- № 3.- С. 171-174.
43. Улендеева А.Д., Баева Л.А., Парфенова М.А., Валиуллин О.Р., Ляпина Н.К. Исследование ацетофеноновой фракции в химическом методе демеркаптанизации углеводородного сырья и для регенерации сернисто-щелочных растворов // Нефтехимия.- 2001.- Т. 41.- № 1.- С. 61-64.
44. Самойленко Е.А., Арасланова Д.И., Прочухан К.Ю., Прочухан Ю.А. Удаление сераорганических соединений из нефти // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе.- 2017.- № 1.- С. 32-35.
45. Бусыгина Н.В., Андреев А.Н. Утилизация кислых компонентов природных и попутных нефтяных газов как приоритетное направление природоохранного законодательства // Технологии нефти и газа.- 2012.- № 2 (79).- С. 3-7.
- 46 Fazullin D.D., Mavrin G.V., Savelyeva A.V., Savelyev S.N., Dryakhlov V.O., Shaikhiev I.G. Sewage treatment from heavy metal ions by the method of

deposition, using sulfur-alkaline wastewater as a reagent // *International Journal of Green Pharmacy*.- 2017.- Т. 11.- № 4.- 831-835.

47. Ахмадуллина А.Г., Ахмадуллин Р.М., Курбанкулов С.Р. Демеркаптанизация СУГ на катализаторе КСМ-Х // *Нефть. Газ. Новации*. -2020.- 9 (238).- 46-48.
 48. Бадикова А.Д., Мурзакова А.Р., Кудашева Ф.Х., Цадкин М.А., Гимаев Р.Н. Поиск путей очистки сернисто-щелочных стоков нефтеперерабатывающих предприятий // *Нефтегазовое дело*. – 2005.- №2.- С. 24-29.
 49. Zhan, Y.-Y., Shi, J., Su, M.-J., Luo, Y., Chu, G.-W., Zou, H.-K., & Chen, J.-F. (2020). Kinetics of catalytic oxidation of sodium ethyl mercaptide. *Chemical Engineering Science*, 217, 115516. doi:10.1016/j.ces.2020.115516
 50. Sayed Reza Hashemi, Amir Heidarinasab. Spent Caustic Bioregeneration by using *Thiobacillus denitrificans* Bacteria // *Engineering and Technology International Journal of Biotechnology and Bioengineering*.- 2012.- Vol.6.- No.7.- 417-419.
 51. Gomes, H. I., Mayes, W. M., Rogerson, M., Stewart, D. I., & Burke, I. T. (2016). Alkaline residues and the environment: a review of impacts, management practices and opportunities. *Journal of Cleaner Production*, 112, 3571–3582.
 52. Мелконян Р.Г., Мелконян Г.Р. Технология получения калиевого и натриевого жидких стекол путем гидротермально-щелочной переработки аморфных горных пород // *Техника и технология силикатов*. 2012. Т. 19. № 4. С. 20-26.
 53. Лавров Р.В., Миронович Л.М. Новый способ подготовки стекольной шихты для силикатных стекол с использованием гидроксидов натрия и калия // *Физика и химия стекла*. 2018. Т. 44. № 2. С. 190-198.
- Lavrov R.V., Mironovich L.M. A novel method for preparing a batch of silicate glasses using sodium and potassium hydroxides // *Glass Physics and Chemistry*. 2018. Т. 44. № 2. С. 145-151.
54. 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. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-765-11-64-67>

Vaysman Ya.I., Ketov Yu.A., Korzanov V.S., Krasnovskih M.P. Features of gas formation chemistry at single-stage synthesis of foam glass from hydroxide and sodium nitrate. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2018. No. 11, pp. 64–67. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-765-11-64-67> (In Russian).

55. Карманова А.С., Панькова Е.И., Шаманов В.А., Мартынова А.А. Характеристики керамической массы, модифицированной органическими и минеральными отходами техногенного происхождения // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. – 2019. – № 4 (35). – С. 55–65. DOI: [10.15593/2409-5125/2019.04.06](https://doi.org/10.15593/2409-5125/2019.04.06)

Karmanova A., Pankova E., Shamanov V., Martynova A. Characteristics of ceramic mass modified by organic and mineral waste of technogenic origin. *PNRPU. Applied ecology. Urban development*. 2019. No. 4 (35). Pp. 55-65. DOI: [10.15593/2409-5125/2019.04.06](https://doi.org/10.15593/2409-5125/2019.04.06)

56. Каменщиков Ф. А., Богомольный Е. И. Нефтяные сорбенты.- М.: Регулярная и хаотическая динамика.- 2005.- 268 с.

57. Бейшекеев К.К., Мырзахметов М.М., Джусипбеков У.Ж., Тогабаев Е.Т., Ескожиева А.Б., Абдурасулов А.И. Очистка сточных вод от нефти с использованием сорбентов // Наука и новые технологии.- 2013.- № 3.- С. 28-30.

58. Свергузова С.В., Винограденко Ю.А., Шайхиев И.Г., Галимова Р.З., Антюфеева Е.С., Гафаров Р.Р. Использование биомассы абрикосовых косточек в качестве материала для извлечения метиленового голубого из водных сред // Экология и промышленность России.- 2020.- Т. 24.- № 11.- С. 36-40.

59. Шайхиев И.Г., Свергузова С.В., Шайхиева К.И., Сапронова Ж.А. Использование скорлупы грецкого ореха (*Juglans Regia*) в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из природных и сточных вод // Химия растительного сырья.- 2020.- № 2.- С. 5-18.
60. Свергузова С.В., Сапронова Ж.А., Святченко А.В., Том О. Адсорбция веретенного масла нативным и термомодифицированным листовым опадом каштанов // Строительные материалы и изделия.- 2018.- Т. 1.- № 1.- С. 4-11.
- 61 Святченко А.В., Свергузова С.В., Сапронова Ж.А., Шайхиев И.Г. Использование листового каштанового опада в очистке водных сред от дизельного топлива // Экология и промышленность России.- 2020.- Т. 24.- № 8.- С. 46-50.
62. Свергузова С.В., Шайхиев И.Г., Гречина А.С., Шайхиева К.И. Использование отходов от переработки биомассы овса в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред (обзор литературы) // Экономика строительства и природопользования. -2018.- № 2 (67).- С. 51-60.
63. Галимова Р.З., Шайхиев И.Г., Нгуен Т.К.Т. Адсорбция ионов меди (II) на модифицированной коре акации // Экологическая химия.- 2020. -Т. 29.- № 4.- С. 196-200.
64. Веприкова Е.В., Чесноков Н.В., Терещенко Е.А. и др. Особенности очистки от нефтепродуктов воды с использованием нефтяных сорбентов, фильтрующих материалов и активных углей // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия.- 2010.- Т. 3.- № 3.- С. 285-304.
65. Феофанов Ю.А., Ряховский М.С. Сравнительная оценка сорбционных емкостей однородных и комплексной загрузок при очистке воды // Вода: химия и экология.- 2015.- № 7 (85).- С. 83-88.
66. Глушанкова И.С., Сурков А.А., Анциферова И.В. Утилизация отходов потребления поликарбоната с получением сорбционных материалов для

- очистки сточных вод нефтехимических предприятий // Вестник Технологического университета.- 2017.- Т. 20.- № 7.- С. 160-163.
67. Валиев Р.Р., Шайхиев И.Г., Свергузова С.В. Удаление нефтяных пленок с водной поверхности отходом производства минеральной ваты, модифицированным кремнийорганической жидкостью // Вестник Технологического университета.- 2020.- Т. 23.- № 12.- С. 89-94.
68. Ширяев Е.В. Использование керамзитовых подложек при проливах нефти и нефтепродуктов // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России.- 2013.- № 4 (9).- С. 74-77.
69. Ширяев Е.В. Исследование параметров подложки гранулированного пеностекла, влияющих на испарение горючих жидкостей // Современные проблемы гражданской защиты.- 2019.- № 4 (33).- С. 19-27.
70. Есенкова Н.П., Бачерникова С.Г., Михалькова А.И., Пузанова Н.В. Технология ликвидации розливов нефтепродуктов на основе нетканого сорбента // Нефтяное хозяйство.- 2005.- №2.- С. 95-97.
71. Шыхалиев К.С. Сорбент на основе изношенных автомобильных шин для очистки поверхности воды от нефти и нефтепродуктов // Евразийский союз ученых.- 2018.- № 1-2 (46).- С. 71-74.
72. Кахраманлы Ю.Н., Азизов А.Г. Закономерности сорбции нефти и нефтепродуктов с поверхности воды пенополимерными сорбентами на основе рандом полипропилена // Химия и технология топлив и масел.- 2013.- № 6 (580).- С. 53-56.
73. Чанг Ч.И.Д., Зенитова Л.А. Исследование сорбционной способности сорбента для ликвидации нефтеразливов на основе пенополиуретана и хитна // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология.- 2019.- № 2.- С. 33-47.
74. Шацких Е.С., Левин С.Н., Писаревский В.М. Применение гранулированного пеностекла в качестве покрытия зеркала испарения нефтяных резервуаров//

Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. — 2018. — № 4. — С. 17–21.

75. Васильев Г.Г., Леонович И.А., Левин С.Н., Писаревский В.М. Потенциальные риски потерь нефтепродуктов при хранении и анализ путей их снижения// Безопасность труда в промышленности.- 2020.- № 5.- С. 87-93.
76. Коган В.Е., Згонник П.В., Гафиуллина А.А. Лабораторные исследования возможности изготовления сорбентов нефти и нефтепродуктов на основе малощелочных алюмоборсиликатных стекол / Нефтяное хозяйство.- 2015.- №8.- С. 125-127.
77. Коган В.Е., Згонник П.В., Ковина Д.О., Черняев В.А. Использование пеностекла и полимерных материалов в качестве эффективных нефтесорбентов // Стекло и керамика.- 2013.- 12.- С. 3-7.
78. Суворова О.В., Манакова Н.К., Макаров Д.В. Использование крупнотоннажных промышленных отходов для получения стеклообразных пеноматериалов // Стекло и керамика.- 2020.- 10.- С. 21-28
79. Хлесткин Р.Н., Самойлов Н.А., Шеметов Ф.В. Ликвидация разливов нефти при помощи синтетических сорбентов // Нефтяное хозяйство.- 1999.- №2.- С.46-49.
80. Chengying Bai, Hongqiang Li, Enrico Bernardo, Paolo Colombo. Waste-to-resource preparation of glass-containing foams from geopolymers // *Ceramics International* Volume 45, Issue 6, 15 April 2019, Pages 7196-7202. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.227>
81. Taoyong Liu, Changwei Lin, Jianlei Liu, Lei Han, Hua Gui, Cui Li, Xin Zhou, Hui Tang, Qifeng Yang, Anxian Lu. Phase evolution, pore morphology and microstructure of glass ceramic foams derived from tailings wastes // *Ceramics International*.- Volume 44, Issue 12, 15 August 2018, Pages 14393-14400. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.049>
82. Демидович Б.К. Производство и применение пеностекла. – Минск: Наука и техника, 1972. – 301 с.

83. Daniela Hesky, Christos G.Aneziris, Ulrich Groß, Anja Horn. Water and waterglass mixtures for foam glass production // *Ceramics International*. Volume 41, Issue 10, Part A, December 2015, Pages 12604-12613. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.088>
84. Iakov Vaisman, Aleksandr Ketov, Iurii Ketov. Cellular glass obtained from non-powder preforms by foaming with steam // *Ceramics International*. Volume 42, Issue 14, 1 November 2016, Pages 15261-15268. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.165>
85. А.с. СССР №1033465. МКИ С 03 С 11/00. Способ получения гранулированного пеностекла. Демидович Б.К., Новиков Е.С., Иодо С.С., Петрович В.А. Оpubл. 07.08.83. Бюл. № 29.
86. Погребинский Г.М., Искоренко Г.И., Канев В.П. Гранулированное пеностекло как перспективный теплоизоляционный материал // *Строительные материалы*. - 2003. - № 3. - С. 28-29.
87. Свидетельство на полезную модель РФ №10169, МКИ С 03 С 11/00. Комплексная технологическая линия производства гранулированного пеностекла из стеклобоя / Искоренко Г.И., Канаев В.П., Погребинский Г.М.- Заявл. 15.12.98. - Оpubл. 16.06.99.
88. Патент РФ № 2162825. МКИ С 03 С 11/00. Способ изготовления гранулированного пеностекла из стеклобоя. Искоренко Г.И., Канев В.П., Погребинский Г.М.. Оpubл. 10.02.2001.
89. Демидович Б.К. Пеностекло. Минск: Наука и техника.- 1975.- 248 с.
90. В. Tang, J. Lin, S. Qian, J. Wang, S. Zhang, Preparation of glass–ceramic foams from the municipal solid waste slag produced by plasma gasification process, *Materials Letters* 128 (2014) 68–70.
- 91 Павлушкин Н.М. (ред.) *Химическая технология стекла и ситаллов*. М.: Стройиздат.- 1983. 360 с.

92. Ketov A. Glass cullet: a hard way for cellular glass from useless waste / OmniScriptum GmbH & Co. – 2017. – 61 p.
93. Вайсман Я.И., Кетов А.А., Кетов Ю.А., Молочко Р.А. Эффект окисления углерода парами воды при гидратном механизме газообразования при получении ячеистого стекла // Журнал прикладной химии. 2015.- Т. 88.- Вып. 3.- С.375-378.
- 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.
94. Patent LV 14919, IntCl C03B 19/08. Stiklveida putu masas iegūšanas paņēmiens blokuveidā / A.Ketov, A.Tolmachev.- 20.11.2014.
95. Ya. I.Vaisman, A. A. Ketov, Yu. A. Ketov, R. A. Molochko, Oxidation of Water Vapor in Hydrate Gas-Formation Mechanism in Manufacture of Cellular Glass, Russian Journal of Applied Chemistry 88 (2015) 382–385.
96. D. Hesky, C. G. Aneziris, U. Groß, A. Horn, Water and waterglass mixtures for foam glass production, Ceramics International 41 (2015) 12604–12613.
97. Z. Matamoros-Veloza, K. Yanagisawa and N. Yamasaki. Recycling waste glasses by means of the hydrothermal hot pressing method // Journal of Materials Science Letters, Volume 18 (1999), Issue 22, pp 1811-1813.
98. K. Mochidzuki, A. Sakoda and M. Suzuki. Liquid-phase thermogravimetric measurement of reaction kinetics of the conversion of biomass wastes in pressurized hot water: a kinetic study // Advances in Environmental Research, Volume 7, Issue 2, January 2003, Pages 421-428.
99. Z. Matamoros-Veloza, K. Yanagisawa, J. C. Rendon-Angeles and N. Yamasaki. Preparation of porous materials from hydrothermally hot pressed glass compacts // Journal of Materials Science Letters, Volume 21 (2002), Issue 23, pp 1855-1858.

100. Z. Matamoros-Veloza, K. Yanagisawa, J. C. Rendon-Angeles and S. Oishi. The effect of hydrothermal hot-pressing parameters on the fabrication of porous ceramics using waste glass // *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16 (2004), S1361.
101. T. Yoshikawa, S. Sato, T. Tanaka. Fabrication of Low Temperature Foaming Glass Materials Using Hydrothermal Treatment // *ISIJ International*, Vol. 48 (2008), No. 2, pp. 130–133.
102. Deutsches Patent DE102004012598A120050929. (51) Int CI- C03B 19/08. (22) Anmeldetag: 12.03.2004 Offenlegungstag: 29.09.2005. Offenlegungsschrift. Dennert, Hans-Veit.
103. 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.
Vaisman Ya I., Glushankova I.S., Ketov Yu.A., Rudakova L.V., Krasnovskikh M.P. Recovery of sulphur-alkaline waste by processing into cellular silicate material
104. Ketov A. Glass cullet: a hard way for cellular glass from useless waste. ISBN: 978-3-330-65181-4, OmniScriptum GmbH & Co. 2017. 61 p.
105. Вайсман Я.И., Кетов А.А., Кетов Ю.А., Молочко Р.А. Эффект окисления углерода парами воды при гидратном механизме газообразования при получении ячеистого стекла // *Журнал прикладной химии*. 2015. Т. 88. Вып. 3. С.375-378.
- 106 Vaisman I., Ketov A., Ketov I. Cellular glass obtained from non-powder preforms by foaming with steam // *Ceramics International*. 2016. 42. P. 15261-15268
107. Гусаченко Е.И., Кислов М.Б., Стесик Л.Н., Крестинин А.В. Особенности кинетики окисления однослойных углеродных нанотрубок водяным паром // *Химическая физика*. 2015. Т. 34. № 4. С. 92-98.

- 108 Сычева Г.А. Образование пузырьковой структуры в стекле состава $26\text{Li}_2\text{O}\cdot 74\text{SiO}_2$ // Физика и химия стекла. 2009. Т.35. № 3. С. 342-350.
- 109 Демин А.М. Расчет свойств сырца пеностекла в интервале температур термообработки // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. №4. С. 660-666.
- 110 Емельянов А.М. Кинетика синтеза гранулированного пеностекла // Химия и химическая технология. 2006. Т. 49. № 11. С. 141-142.
- 111 Грушко И.С. Исследования технологических стадий получения пористого стекла с применением математического моделирования // Стекло и керамика. 2016. № 10. С. 3-9
- 112 Attila Y., Güden M., Tasdemirci A. Foam Glass Processing Using a Polishing Glass Powder Residue // Ceramic International. 2013. V.39. P. 5869-5877
- 113 Самойленко В.В., Углова Т.К. Кинетические закономерности процесса формирования пеностекла при разных скоростях нагрева // Стекло и керамика. 2016. № 7. С. 3-5.
- 114 Qu Y.-N., Xu J., Su Z.-G., Ma N., Zhang X.-Y., Xi X.-Q., Yang J.-L. Lightweight and High-Strength Glass Foams Prepared by a Novel Green Spheres Hollowing Technique // Ceramics International. 2016. 42. P. 2370–2377
115. Каменщиков Ф. А., Богомольный Е. И. Нефтяные сорбенты.- М.: Регулярная и хаотическая динамика.- 2005.- 268 с.
116. Хлесткин Р.Н., Самойлов Н.А., Шеметов Ф.В. Ликвидация разливов нефти при помощи синтетических сорбентов // Нефтяное хозяйство.- 1999.- №2.- С.46-49.
117. Есенкова Н.П., Бачерникова С.Г., Михалькова А.И., Пузанова Н.В. Технология ликвидации розливов нефтепродуктов на основе нетканого сорбента // Нефтяное хозяйство.- 2005.- №2.- С. 95-97.

БУМАТИКА
УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ

г. Пермь, ул. Братская, 139
тел. +7 (342) 2700-008
эл. почта: office@bumatika.ru

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор

ООО «Буматика»

Чудинов С.Ю.

«02» сентября 2021 г.



АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы
на соискание ученой степени кандидата технических наук
Кетова Юрия Александровича

Настоящий акт составлен в том, что в соответствии с техническими решениями диссертационной работы аспиранта ПНИПУ Кетова Юрия Александровича в ООО «Буматика» в 2019-2020 гг. была спроектирована, изготовлена и запущена пилотная установка по утилизации сернисто-щелочных отходов производительностью до 200 литров в смену с получением экологически безопасного гранулированного материала. Получаемый материал прошел необходимые испытания и применяется в качестве техногенного грунта.

От ООО «Буматика»

Заместитель директора

Черемных А.А.

«02» сентября 2021 г.

От ПНИПУ

Д.мед.наук, профессор

Вайсман Я.И.

«02» сентября 2021 г.

