

Наиболее широко применяемым в настоящее время методом утилизации отходов полимерных материалов вообще и кремнийсодержащих полимеров, в частности, является сжигание материалов, что позволяет задействовать их энергетический потенциал.

Однако сжигание полимерных материалов исключает использование материального потенциала отходов, поэтому целесообразно и закономерно при утилизации и переработке отработанных кремнийсодержащих полимеров, вовлекать материальную составляющую ресурсного потенциала в производственную систему для производства новых продуктов в соответствии с общепринятыми принципами устойчивого развития и циркуляционной экономики.

Использование кремнийсодержащих полимерных отходов как вторичных материальных ресурсов обеспечит снижение отрицательного воздействия на почву, уменьшит накопление вредных и токсичных газообразных веществ в атмосфере и снизит их негативное влияние, приведет к снижению затрат на производство и повысит капиталоемкость химических и нефтехимических производств.

Учитывая экологическую опасность для окружающей среды процессов утилизации кремнийсодержащих полимеров химии и нефтехимии, разработку и совершенствование методов проектирования технологических систем, обеспечивающих минимизацию антропогенного воздействия на окружающую среду объектов и продуктов утилизации таких материалов, является актуальной задачей.

В диссертационной работе рассматривается возможность разработки термических способов утилизации кремнийсодержащих полимерных отходов с получением новых продуктов.

Анализ структуры и содержания диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы, который содержит 131 ссылку, двух приложений. Работа изложена на 140 страницах машинописного текста, иллюстрирована 37 рисунками и 8 таблицами.

Во введении представлена обоснованная актуальность темы диссертации, поставлены цели и сформулированы основные задачи работы, продемонстрирована научная новизна, а также практическая значимость исследования.

В первой главе диссертации содержится литературный обзор, в рамках которого рассматривается экологическая техногенная нагрузка от воздействия объектов и продуктов утилизации кремнийсодержащих полимерных материалов, методы снижения этого воздействия.

Во второй главе представлены характеристики материалов и методики экспериментальных исследований. В работе исследовались: полимерные материалы, содержащие в составе соединения кремния - силиконовые резины в виде различных изделий, в том числе следующих типов: MQ, VMQ, PVMQ, FVMQ; кремнийсодержащие полимерные материалы, содержащие диоксид кремния в виде наполнителя, в частности отработанные автомобильные покрышки и шины. Также с целью определения возможности проведения совместной переработки отработанных резиновых покрышек с другими видами полимерных отходов исследовались отходы полипропилена, так как поолефины являются источником углеводородных радикалов, добавление их в реакционную зону способствует интенсификации процесса.

Представлены методики исследования физико-химических свойств материалов: атомно-эмиссионная спектроскопия, синхронный термический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеновская дифрактометрия, сканирующая электронная микроскопия, инфракрасная Фурье-спектрометрия.

В третьей главе приводятся результаты и обсуждается исследование процессов пиролиза и термического окисления содержащих соединения кремния полимеров. В качестве примера материалов, содержащих в своем составе соединения кремния и атомы С, Н, О, рассматриваются силиконовая резина и природный полимерный материал – рисовая шелуха.

Исследованы процессы термической деструкции силиконовой резины, приведены термограммы и результаты рентгенофазового анализа образовавшегося остатка; установлено, что при горении в обычной атмосфере образуется аморфный кремнезем. Изучен также процесс термической деструкции рисовой шелухи; показано, что зола после ее сгорания на 90-97 % состоит из диоксида кремния. Показано, что полученный диоксид кремния может применяться в качестве сырья в ходе производства ячеистых силикатных материалов в пиропластичном состоянии. Полученный материал соответствует имеющимся на рынке аналогам и применим в виде заполнителя для изготовления облегченных и теплоизоляционных конструкций при строительстве.

Также в главе приводится принципиальная блок-схема технологии получения ячеистого силикатного гранулята из отходов кремнийсодержащих полимеров – силиконовых резин и рисовой шелухи и битумоподобных продуктов из отработанных автомобильных покрышек. Предложенная принципиальная блок-схема принята к проектированию на предприятии ООО «Промхимпермь». Утилизирована отработанная

силиконовая резина, из зольного остатка получена опытная партия ячеистого силикатного гранулята.

В четвертой главе приводятся результаты исследований переработки полимерных материалов, содержащих оксид кремния в качестве наполнителя и гетероатома. Установлены закономерности процесса окисления покрышек в воздушной атмосфере и в неокислительных условиях. Определены энергетические характеристики процесса окисления. Изучена принципиальная возможность проведения крекинга и получения низкомолекулярных продуктов из резиновой крошки из отработанных автомобильных покрышек. Показано, что ведение процесса в достаточно мягких для крекинга условиях (300-450°C) ведет к повышению доли летучих соединений в составе образцов.

Для определения возможности проведения совместной переработки отработанных резиновых покрышек с другими видами полимерных отходов был рассмотрен крекинг отходов полипропилена. Результаты термического анализа показали увеличение количества летучих соединений в продукте, т.е. дробление полимерных молекул. Данный битумообразный продукт можно рекомендовать в качестве добавки к битумам.

Приведенная в третьей главе блок-схема является универсальной, и при минимальном переоборудовании может быть задействована для получения битумоподобных продуктов из отработанных автомобильных покрышек методом экструзионного крекинга.

В заключении представлены основные результаты и выводы по работе. Выводы соответствуют поставленным задачам, они содержательны и имеют научную ценность.

Научная новизна

1. Определены закономерности пиролиза и сжигания кремнийсодержащих полимерных отходов – рисовой шелухи и силиконовой резины, установлены температурные интервалы процессов и количество образующегося твердого остатка.

2. С помощью термического анализа с совмещенным масс-спектрометрическим исследованием установлены газообразные продукты, выделяющиеся при утилизации кремнийсодержащих полимерных отходов традиционными термическими методами сжигания и пиролиза.

3. Предложен способ получения ячеистого строительного материала из зольного остатка от сжигания полимерных отходов, содержащих соединения кремния. Показано, что энергия от сжигания отходов может быть использована при получении ячеистого силикатного материала.

4. Установлены закономерности экструзионного крекинга кремнийсодержащих полимерных материалов с гетероатомами, в частности отработанных автомобильных покрышек. Разработанный способ утилизации позволяет использовать данные отходы для изготовления битумоподобного продукта, определены условия проведения процесса.

Теоретическая и практическая значимость заключается в установленных закономерностях термической утилизации кремнийсодержащих полимерных отходов с получением новых продуктов и в разработке технологий, направленных на предотвращение негативного техногенного воздействия на окружающую среду. Разработаны новые технические решения, позволяющие минимизировать количество образующихся токсичных газообразных соединений. Предложены способы комплексной переработки отходов кремнийсодержащих полимерных материалов для получения ячеистого силикатного строительного материала и для получения битумоподобных продуктов. Это позволит в полной мере использовать ресурсный потенциал отходов кремнийсодержащих полимерных материалов, также позволяют снизить или полностью исключить образование газообразных вредных продуктов и твердых отходов в процессе утилизации, что приведет к снижению негативного воздействия на окружающую среду и здоровье населения.

Достоверность научных результатов и выводов обеспечивается применением как широко апробированных, так и оригинальных методов и методик экспериментальных исследований, осуществленных в том числе на средствах измерений и оборудовании, прошедшем государственную поверку (аттестацию) в аккредитованных испытательных лабораториях (центрах). При получении новых данных и исследованиях новых составов проводилось необходимое число измерений, обеспечивающих получение результатов в интервале доверительной вероятности 0,95.

Реализация и внедрение результатов работы.

Результаты работы апробированы на предприятии ООО «Промхимпермь», что подтверждается актом (Исх. № 312 от 05.11.2020 г.). Также результаты работы используются при подготовке обучающихся Пермском государственном национальном исследовательском университете и в Пермском национальном исследовательском политехническом университете.

Полнота опубликованных основных результатов диссертации в научных изданиях

Автореферат и публикации автора достаточно полно отвечают содержанию диссертации. По материалам диссертационной работы опубликовано 5 работ, 3 из

которых в научных изданиях, индексируемых в международных реферативных базах Scopus, Web of Science, Chemical Abstracts и Springer. Полученные результаты полностью отражены в статьях в рецензируемых журналах и апробированы на научных конференциях.

Содержание диссертационной работы соответствует автореферату.

Новизна и значимость результатов для науки и производства выполненной работы сомнений не вызывают.

Рекомендации к использованию результатов диссертационной работы

Результаты диссертации представляют интерес для специалистов, работающих в области переработки полимерсодержащих отходов на предприятиях химической и нефтехимической областей промышленности.

Вместе с тем, по работе имеются **замечания и вопросы:**

1. В работе не указано, как предполагается нейтрализовать образующиеся в процессе переработки покрывки газы.

2. В работе указано: "Предполагается, что в диапазоне температур 300-550°C и при повышенном давлении высокомолекулярные соединения разрушаются с образованием радикалов...", но не исследовано, каких именно радикалов и в каких количествах.

3. В диссертации отмечается "В результате процессов крекинга вероятно образование олигомеров с ценными потребительскими характеристиками.....". Хотелось бы уточнить, о каких олигомерах идет речь и какие ценные потребительские характеристики имеются в виду?

4. На с. 95 диссертации указано, что "ячеистые материалы, полученные при использовании зольного остатка от окисления силиконовой резины..... Материал обладает низким водопоглощением, огнестоек и пожаробезопасен", но никаких экспериментальных данных исследования указанных свойств не приведено.

5. На с. 95 сообщается, что "Полученный экспериментальный материал применим в виде заполнителя для изготовления облегченных и теплоизоляционных конструкций при строительстве". Между тем никакие технические характеристики экспериментальных материалов при этом не приводятся. Не указаны также ГОСТы или технические условия на облегченные и теплоизоляционные конструкции (материалы), для которых рекомендуются полученные материалы.

6. На с. 99 диссертации указано, что "при пиролизе кремнийсодержащих полимеров... структура экологической нагрузки состоит из загрязнения газообразными

продуктами неполного окисления". Но какие-либо пояснения химических процессов или расчеты при этом отсутствуют.

7. Интересно было бы узнать предполагаемый состав пиролизного жидкого топлива из покрышек.

8. Известно, что процесс измельчения автомобильных покрышек представляет собой нелегкую задачу. Хотелось бы знать, какой вариант решения этой задачи предполагается автором диссертации. Кроме того, не ясно, как предусматривается отделять корд от основной массы покрышек.

9. На с. 39 автором сообщается что "В плазменном состоянии вещества свободные электроны находятся в разумных пределах...". Что при этом считается "разумными пределами"?

10. В работе наблюдаются опечатки, незаконченные фразы, несогласованность слов и окончаний.

Отмеченные недостатки не влияют на общую положительную оценку работы Красновских Марины Павловны и не снижают научную и практическую значимость исследования, выполненного на высоком научном уровне с использованием современного оборудования.

Заключение

Диссертационная работа Красновских Марины Павловны на тему: «Разработка термических способов утилизации кремнийсодержащих полимерных отходов с получением новых продуктов» представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук соответствует паспорту специальности 03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии).

Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой изложены научно-обоснованные технические, технологические и эколого-экономические решения снижения антропогенного воздействия промышленных предприятий путем разработки термических способов утилизации кремнийсодержащих полимерных отходов с получением новых продуктов. Автореферат в достаточном объеме раскрывает содержание диссертационной работы.

Диссертация обладает научной новизной и практической ценностью и отвечает требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук в соответствии с п. 9 «Порядка присуждения ученых степеней в ПНИПУ», утв. ректором ПНИПУ от 09 января 2018 г. и п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней»,

утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842. Автор диссертационной работы, Красновских Марина Павловна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии).

Отзыв заслушан и принят на заседании кафедры «Промышленная экология» ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» (протокол № 10 от «13» мая 2021 г.).

Отзыв составлен:

доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой
Промышленной экологии ФГБОУ ВО «Белгородский
государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова»

Свергузова Светлана Васильевна

Шифр специальности, по которой защищена
докторская диссертация Свергузовой С.В.
03.00.16 – Экология

Секретарь кафедры

Беловодский Евгений Алексеевич

Подписи Свергузовой С.В., Беловодского Е.А. заверяю

Первый проректор

Свтушенко Евгений Иванович