Учреждение образования «БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 628.544

Романовский Валентин Иванович

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ И МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальностям

05.17.06 — технология и переработка полимеров и композитов 25.00.36 — геоэкология

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» на кафедре промышленной экологии

Научный руководитель

Марцуль Владимир Николаевич, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой промышленной экологии, учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты:

Крутько Эльвира Тихоновна, доктор технических наук, профессор кафедры технологии нефтехимического сиптеза и переработки полимерных материалов, учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»;

Лысухо Наталья Александровна, кандидат технических наук, доцент кафедры экологического менеджмента и аудита, ученый секретарь научно-исследовательского института экологических проблем Международного государственного экологического университета имени А.Д. Сахарова

Оппонирующая организация

Учреждение образования «Витебский государственный технологический университет

Защита состоится 29 декабря 2008 г. в 14.00 часов на заседании совета по защите диссертаций Д.02.08.04 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» по адресу (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а) в аудитории 240 корп. 4. Тел. 227-74-51, факс 227-62-17, электронная почта: root@bstu.unibel.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет». Автореферат разослан 28 ноября 2008 г.

Ученый секретарь совета по защите диссертаций кандидат технических наук, доцент

T.R.O

О.Я. Толкач

ВВЕДЕНИЕ

Вовлечение в хозяйственный оборот отходов производства и потребления в качестве вторичного сырья обеспечивает эффективное решение задач ресурсосбережения и охраны окружающей среды.

В качестве ресурсной базы для производства широкого ассортимента материалов и изделий различного назначения, рассматриваются отходы, содержащие синтетические полимеры. Однако значительное количество полимерсодержащих отходов подвергается захоронению на полигонах промышленных и твердых коммунальных отходов, существенно сокращая их вместимость.

Большинство исследований и реализованных на практике технологий переработки отходов полимеров относятся к термопластичным материалам. В то же время для отходов, содержащих сетчатые полимеры, переработка в материалы и изделия методами, отработанными применительно к термопластам, невозможна. К отходам, технологии переработки которых не разработаны, относятся отработанные синтетические ионообменные материалы.

Имеющиеся в настоящее время данные не позволяют обоснованно подойти к выбору способа их переработки. Так как исследования физико-механических свойств и термостойкости ионитов проводились только с целью оценки их эксплуатационных характеристик, то не изучены закономерности физико-химических превращений при термическом и механическом воздействии на отработанные иониты. В то же время именно они представляют научную основу для разработки технологий переработки отработанных ионитов.

Разработка технологий переработки отработанных синтетических ионитов в сорбционные материалы и продукты, обладающие свойствами коагулянтов, позволит решить ряд важных народно-хозяйственных задач, связанных с предотвращением вредного воздействия отходов на окружающую среду, вовлечением их в оборот в качестве вторичного сырья и импортозамещением.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами, темами. Диссертационная работа соответствует основным направлениям научной деятельности учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет» на 2006—2010 гг. по разработке технологического обеспечения обращения с производственными отходами. Работа выполнялась в рамках ГБ 31—06 «Исследование процессов очистки сточных вод с применением сорбентов и флокулянтов, способов обезвреживания и утилизации отходов» (2006—2008 гг.).

<u> Цель и задачи исследования.</u> Цель диссертационной работы – разработать технологии термохимической и механохимической переработки отработанных синтетических ионитов с получением на их основе материалов, пригодных для использования при очистке сточных вод и обезвоживании осадков.

БІБЛІЯТЭКА Беларускага дзяржаўнага тэхналагічнага універсітэта Для достижения поставленной цели предусмотрено решение следующих задач:

- 1. Установить влияние степени дисперсности на физико-химические свойства отработанных ионитов при их измельчении.
- 2. Исследовать влияние условий термической обработки отработанных синтетических ионитов на выход, состав и свойства получаемых продуктов.
- 3. Установить технологические параметры переработки отработанных синтетических ионитов, в продукты, пригодные для использования в качестве химического сырья, сорбентов и коагулянтов.
- 4. Исследовать сорбционные свойства полученных продуктов и эффективность их использования в процессах очистки сточных вод и обезвоживания осадков.
- 5. Разработать технологии переработки отработанных ионитов в сорбенты и коагулянты. Изготовить опытную партию материалов из отработанных ионитов и провести их опытно-промышленную апробацию.

Объектом исследования были синтетические иониты, не бывшие в употреблении (соответствующие требованиям ГОСТ 10898–84) и отработанные (срок службы 2 года в процессе водоподготовки): сильноосновный анионит АВ-17–8 и сильнокислотный катионит КУ-2–8. Предмет исследования — физико-химические свойства отработанных ионитов и продуктов их термохимической и механохимической переработки.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

- 1. Закономерности изменения свойств и распределения функциональных групп на поверхности и в объеме частиц ионитов при изменении степени дисперсности в процессе измельчения.
- 2. Закономерности изменения состава и количественного выхода твердой, жидкой и газообразной фаз образующихся при термохимической переработке в интервале температур 50–550 °C, обусловленные особенностями структуры и химического состава отработанных катионита KУ-2–8 и анионита AB-17–8.
- 3. Обоснование возможности использования продуктов механохимической переработки отработанных ионитов для очистки сточных вод и интенсификации обезвоживания осадков очистных сооружений.
- 4. Технологические особенности процесса термохимической переработки отработанных ионитов, обеспечивающие получение с высоким выходом ди- и триметиламинов, углеводородных фракций с высокой теплотворной способностью.

<u>Личный вклад соискателя</u>. Автор диссертации принимал непосредственное участие в создании модельных установок, проведении научных экспериментов, обсуждении экспериментальных данных и их научной интерпретации, в подготовке докладов и публикаций.

<u>Апробация результатов диссертации</u>. Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: «55-ой студенческой научно-

технической конференции» — Минск: БГТУ, 2004; международной научнотехнической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии» — Минск: БГТУ, 2005; международной научно-технической конференции «Экологические и ресурсосберегающие технологии промышленного производства» — Витебск: ВГТУ, 2006; международной научно-технической конференции «Техника и технология защиты окружающей среды» — Минск: БГТУ, 2006; «69—72-ой научно-технических конференциях БГТУ» — Минск: БГТУ, 2005—2008; 5-ом международном конгрессе по управлению отходами и природоохранным технологиям «ВэйстТэк — 2007» — Москва: 2007; II международной научно-технической конференции «Организационно-техническое управление в межотраслевых комплексах» — Минск: БГТУ, 2007; международной научно-технической конференции «Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления» — Минск: БГТУ, 2008; международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии» — Минск: БГТУ, 2008.

Опубликованность результатов. Основные положения диссертации изложены в 12 печатных работах: 4 статьи в рецензируемых научных журналах, 7 статей в материалах конференций, тезисы 1 доклада. Подано две заявки на изобретения: «Способ получения алифатических аминов» № а20071001, заявл. 08.08.2007 г.; «Способ уплотнения и обезвоживания осадков сточных вод» № а20071384, заявл. 15.11.2007 г. Общий объем публикаций составляет 3,48 авторских листа.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, шести глав, заключения, списка использованных источников и приложений. Работа изложена на 178 страницах машинописного текста, включает 38 иллюстраций на 26 страницах, 28 таблиц на 20 страницах, 9 приложений на 58 страницах, 170 источников использованной литературы и перечня 14 опубликованных работ соискателя.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, определены общие проблемы, связанные с переработкой полимерсодержащих отходов в том числе отработанных синтетических ионитов.

В главе 1 рассмотрены классификация, технологии получения, состав, применение и методы исследования ионообменных материалов. Проанализированы возможные способы переработки отработанных синтетических ионитов. Показано, что комплексные исследования технологии переработки отработанных ионитов до настоящего времени не проводились, отсутствуют данные об изменении состава и свойств отработанных ионитов в процессе эксплуатации, при измельчении и термической обработке.

На основании результатов анализа научно-технической литературы и патентных исследований сформулирована гипотеза и обоснованы направления и сформулированы задачи исследований.

В главе 2 дана характеристика объектов исследования. Приведены описание экспериментальных установок, изложены методики исследования процессов термической и механической обработки отработанных ионитов. Представлены методики хромато-масс-спектрометрического, титримстрического, фотоколориметрического анализов, применявшиеся для исследования состава и свойств продуктов термической и механической обработки. Описаны методики: дифференциальной сканирующей калориметрии, которую использовали для исследования тепловых эффектов при термодеструкции; термогравиметрического анализа – для определения потери массы при термодеструкции и энергии активации; элементного анализа (сжигание пробы в токе кислорода и последующее газохроматографическое определение образующихся оксидов, рентгенофлюоресцентная энергодисперсиопная спектроскопия – рентгеновская флюоресценция, возбужденная электронным ударом) — для определения состава исходных и полученных в результате термической и механической обработки продуктов; микроэлектрофореза – для определения дзета-потенциала частиц измельченных ионитов в водной суспензии и др.

Экспериментальные данные обрабатывали на ПЭВМ с помощью прикладных пакетов EXCEL, «Цвет—аналитик», Statistica-Plus v6R2 Professional. Результаты масс-спектрометрических исследований состава органических веществ фракций обрабатывали с использованием программного обеспечения хромато-масс-спектрометра (HP 6890 SERIES GC System фирмы HEWLETT PACKARD).

В главе 3 приведены результаты исследований механохимической переработки ионитов. Поскольку коллоидно-химические свойства ионитов изменяются в процессе измельчения и зависят от дисперсности, то требуемую степень измельчения материала определяли с учетом направления использования получаемого продукта. Выбор условий измельчения, обеспечивающих получение продукта с заданными свойствами, проводили по результатам пробного коагулирования и контроля сорбционной емкости. Материалы требуемой степени дисперсности получали путем размола на шаровой мельнице и диспергирования водных суспензий с помощью ультразвука.

Оперативный контроль дисперсного состава проводили путем разделения полученного материала на три фракции отстаиванием и центрифугированием. Микроскопическим анализом установленс, что первая фракция (осадок после отстаивания 10%-ной суспензии в течение 20 мин) представлена частицами с размерами более 20 мкм, вторая (кек после центрифугирования в течении 5 мин при частоте 5000 мин⁻¹) – от 20 до 5 мкм, третья (фугат) частицами с размером менее 5 мкм.

Измельчение ионитов в шаровой мельнице сопровождалось повышением температуры, которое наиболее выражено для измельчения воздушно-сухих ионитов. При измельчении уменьшается содержание функциональных групп в ионитах, для анионита оно составляет до 2,7 мас.% от исходного содержания, для катионита – 2,3 мас.%.

Медианный диаметр частиц ионитов при измельчении закономерно уменьшается с увеличением продолжительности обработки. При изменении медианного диаметра частиц ионитов от исходного до 20 мкм и с 20 до 5 мкм энергозатраты в условиях эксперимента составляли до 4000 Дж/кг. Зависимость медианного диаметра частиц от энергозатрат на измельчение отработанных ионитов описывается формулой

$$y = k \cdot x^{-a},\tag{1}$$

где y – энергозатраты на измельчение, Дж/г;

x – медианнный диаметр частиц ионитов, мкм;

k и a — коэффициент и показатель степени значения которых для отработанного катионита составляют 4,06·10³ и 0,011, для отработанного анионита 6,12·10³ и 0,010 соответственно.

Ультразвуковой обработке на установке с пьезоэлектрическим излучателем при частоте $22\pm10\%$ кГц амплитуда колебаний не менее 40 мкм подвергали водную суспензию предварительно измельчённого в шаровой мельнице отработанного ионита (при использовании данного излучателя без предварительного измельчения в шаровой мельнице измельчение не наблюдается). Обработка суспензии отработанного ионита в ультразвуковой установке с гидродинамическим излучателем ($\Delta P = 20~\text{к}\Pi$ а) проводилась в течение 10, 20, 30 мин без предварительного измельчения. Фракционный состав измельченного анионита характеризуется следующим распределением по фракциям 1, 2, 3 в мас.%: для 10 мин – 46,2:23,7:30,1; 20 мин – 32,2:28,7:39,1; 30 мин – 23,6:24,5:51,9 соответственно.

При обработке суспензии отработанных ионитов на ультразвуковой установке с гидродинамическим излучателем наблюдается значительно больший выход второй фракции и уменьшение выхода первой фракции по сравнению с обработкой в шаровой мельнице и последующей ультразвуковой обработкой с пьезоэлектрическим излучателем при близких по значению энергозатратах.

Результаты фракционирования измельченных ионитов представлены на рисунках 1, 2.

Анализ изменения дисперсного состава с увеличением продолжительности обработки показывает, что измельчение зерен ионитов в шаровой мельнице идст не за счет их разрушения на отдельные фрагменты, близкие по размерам, а за счет отделения мелких фрагментов (истирания). Об этом свидетельствует значительно меньшая доля второй фракции в измельченном ионите и бимодальное распределение частиц по размерам. Для анионита такой характер распределения сохраняется во всем исследуемом диапазоне. При продолжительности измельчения катионита более 12 мин распределение переходит в унимодальное и подчиняется нормальному логарифмическому закону распределения. Ультразвуковая обработка суспензий измельченных ионитов значительно изменяет характер распределения частиц по размерам для катионита и увеличивает содержание второй и третьей фракции для анионита.

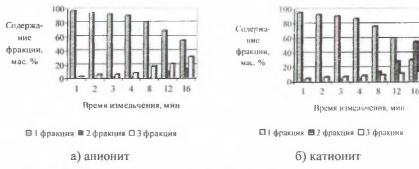


Рисунок 1 — Результаты фракционирования ионитов после измельчения в шаровой мельнице

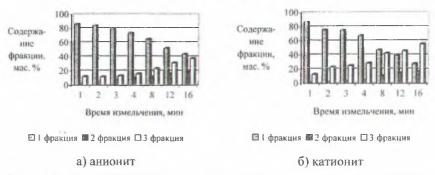


Рисунок 2 — Результаты фракционирования ионитов после измельчения в шаровой мельнице и ультразвукового диспергирования (120 c)

С увеличением времени измельчения ионитов возрастает насыппая плотность с $550~\rm kг/m^3$ до $765~\rm kr/m^3$ для катионита и с $500~\rm kr/m^3$ до $792~\rm kr/m^3$ для анионита, а угол естественного откоса – с $16~\rm до$ $58,2~\rm град$ для катионита и до $54,3~\rm град$ для анионита.

Результаты элементного анализа показали, что соотношение между количеством функциональных групп, находящихся на поверхности и в объеме (массе) частицы ионита, в результате измельчения для анионита уменьшается, а для катионита увеличивается (таблица 1).

ИК-спектроскопией установлено, что измельчение сопровождается разрывом связей — CH_2 — CH_2 — и имеет место отщепление функциональных групп по связям C-S, C-N, что вероятно связано с повышением температуры в процессе измельчения.

При измельчении в шаровой мельнице и последующей ультразвуковой обработке отработанного катионита сера по фракциям распределяются пропорционально их выходу. Для отработанного анионита в процессе измельчения наблюдается уменьшение содержания азота в первой фракции и увеличение в третьей. Таблица 1 – Распределение гетероатомов (азота для анионита и серы для катиопита) между поверх иостью и объемом частиц ионитов в зависимости от размеров

| Проба | Медиан- ный диа- метр, мкм | Содержание гетероатомов, мас. %: | | Отношение | | | |
|----------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|---|---|---|--|
| | | | | общего | содержания | содержания | |
| | | на по- вер- хности | общее в массе мате- риала | содержания гетероато- мов к со- держанию углерода | гетероатомов к содержанию углерода на поверхности | гетероатомов на повер- хности к об- щему содер- жанию | |
| | | A | нионит АВ | 3-178 | | | |
| Исходиый | 400 | 4.22 | 4.31 | r 075 | 0,060 | 0,979 | |
| Отработанный | 400 | 3,64 | 3,72 | 0,066 | 0,045 | 0,980 | |
| Измельченный | 50 | 3,53 | 3,67 | 0,066 | 0,043 | 0,961 | |
| Измельченный** | 30 | 3,41 | 3,60 | 0,065 | 0,041 | 0,947 | |
| | | K | атионит К | y-2-8 | | | |
| Исходный | 470 | 11,91 | 13,22 | 0,328 | 0,223 | 0,901 | |
| Отработанный | 470 | 13,12 | 12,76 | 0,333 | 0,253 | 1,028 | |
| Измельченный* | 70 | 15,12 | 12,47 | 0,331 | 0,261 | 1.213 | |
| Измельченный | 35 | 13,80 | 12,25 | 0,330 | 0,250 | 1,127 | |

^{*} Примечание – измельчение анионита в течение 4 мин, катионита – 2 мин.

Продолжительность измельчения, а также время выдержки после обработки оказывает влияние на значение дзета-потенциала дисперсных частиц. При увеличении времени измельчения ионита с 1 до 8 минут абсолютное значение дзета-потенциала (для частиц размером 3,5 мкм) в суспензии катионита увеличивается с –18,9 мВ до –46,1 мВ, а для анионита с +14,5 мВ до +48,2 мВ. Дальнейшее увеличение продолжительности измельчения приводит к снижению значения дзета-потенциала до –34,6 мВ для катионита и +26,6 мВ для анионита, что, возможно, связано с уменьшением концентрации функциональных групп на поверхности.

Результаты пробного коагулирования и определения сорбционной емкости для различных фракций показали, что для получения продуктов, обладающих свойствами коагулянтов и флокулянтов, необходимо обеспечить степень дисперсности частиц ионитов меньше 5 мкм (третья фракция).

Определение удельной поверхности и сорбционной емкости для различных фракций измельченных в шаровой мельнице ионитов показало, что их сорбционная емкость по красителям (метиленовому голубому для катионита и кислотному телону синему, эрионилу черному (азометаллокомплексу), цибакрону суперчерному (активному) для анионита) увеличивается до 40 раз в сравнении с ионитами до измельчения. Последующая ультразвуковая обработка приводит к незначительному увеличению сорбционной емкости. Вторая фракция имеет наибольшую сорбци-

Примечание – измельчение анионита в течение 8 мин, катионита – 4 мин.

онную емкость, которая в среднем в 2 раза выше, чем у первой фракции. Материал с повышенной сорбционной емкостью для очистки сточных вод, например, от красителей может быть получен при максимальном содержании второй фракции.

По ионам Cu^{2+} (для катионита) сорбционная емкость незначительно изменяется с увеличением степени дисперсности, а по ионам Cl^- (для анионита) с увеличением времени измельчения для первой фракции уменьшается на 46%, а второй фракции — на 5%, что согласуется с результатами определения содержания серы и азота.

Результаты исследований свидетельствуют о том, что измельчение отработанных ионитов представляет собой процесс механохимической деструкции, при которой меняется химический состав и поверхностные свойства частиц. Зависимость некоторых свойств (полная статическая обменная емкость (ПСОЕ), дзетапотенциал) от времени выдержки измельченного ионита свидетельствует о том, что при измельчении имеет место механохимическая активация, эффект которой сохраняется определенное время после измельчения.

Исследования по очистке сточных вод и обработке отходов с использованисм продуктов механохимической обработки отработанных ионитов проводились применительно к отработанным смазочно-охлаждающим жидкостям (СОЖ), сточным водам, содержащим растворенные красители, ПАВ и другие загрязняющие вещества.

Степень очистки сточных вод от взвешенных веществ при помощи полученных продуктов механохимической переработки отработанных ионитов лежит в интервале от 40% до 60%. При разделении СОЖ и очистке сточных вод от красителей и ПАВ степень очистки достигает 99%. Использование реагента полученного из отработанного анионита для интенсификации обезвоживания осадков сточных вод Минской очистной станции аэрации при расходе 0,5—1,5% от массы сухого вещества осадка позволят значительно повысить скорость процесса. В сравнении с используемым в настоящее время для кондиционирования осадков сточных вод перед обезвоживанием флокулянтом Праестол 823 обработанный ионит требует более длительного времени фильтрования, однако конечная влажность осадка у них одинакова.

Изготовлена опытная партия реагента из отработанного анионита, которая использована для обезвоживания осадков сточных вод в условиях очистных сооружений. Испытания подтвердили эффективность использования реагента при обезвоживании осадков сточных вод.

Высокой сорбционной емкостью по поверхностно-активным веществам и красителям обладает комплекс (гидрогель), образующийся при смешении измельченных анионита и катионита в определенных соотношениях. Комплекс образуется в виде хлопьев и существенно увеличивает скорость осаждения частиц дисперсной фазы, хорошо сорбирует красители, ПАВ. Причем сорбционные свойства комплекса выше, чем измельченных обработанных анионита и катионита в отдельно-

сти. Полученный комплекс характеризуется водоудерживающей способностью до 17~г/г.

Результаты исследований свидетельствуют о том, что материалы, полученные при измельчении отработанных ионитов в определенных условиях, являются достаточно эффективными сорбентами и коагулянтами и могут найти применение в технологии очистки сточных вод и обезвоживании осадков.

В главе 4 представлены экспериментальные исследования термохимической переработки (пиролиза) ионитов в интервале температур 50–550 °С; установлен вещественный состав фракций; определен выход отдельных фракций при пиролизе; определены характеристики полученных продуктов, важные для выбора направления их использования.

Термодеструкция отработанных ионитов представляет сложный многостадийный процесс. В процессе термодеструкции анионита прослеживаются три стадии потери массы: удаление связанной влаги, сорбированных газов и азотсодержащих соединений (в интервале 50–210 °C), выделение азотсодержащих соединений в результате разрушения связей С-N (210–320 °C, энергия активации 128 кДж/моль), удаление углеводородов в результате деструкции углеводородной матрицы (320–480 °C, энергия активации 132 кДж/моль). Температурные интервалы выделения отдельных фракций при термообработке отработанного анионита не перекрываются, что позволяет отбирать их раздельно.

Для отработанного катионита характерен более сложный и многостадийный процесс термодеструкции, который наряду с удалением связанной влаги, серосодержащих газов в результате разрушения связей C–S (интервал 50–240 °C) включает последовательно происходящие процессы разложения полимерной матрицы (диапазон температур 240–560 °C).

Общая потеря массы при термообработке, определяемая по массе твердого остатка, для катионита в сравнимых условиях значительно меньше, чем у анионита.

Данные термогравиметрии подтверждены результатами определения выхода отдельных фракций при термообработке отработанных ионитов на пилотной установке (таблицы 2, 3).

В результате термообработки отработанных ионитов при температуре до 550 °C получали: твердый остаток (твердая фракция); конденсат, собираемый в ловушке после холодильника (жидкая фракция); газообразные продукты, уловленные в поглотителе и прошедшие его (газообразная фракция).

Газохроматографическим анализом жидкой фракции, образующейся при термообработке отработанного катионита, установлено, что она содержит (в мас.%) в наибольших количествах бензойную кислоту -37,3; ацетофенон -16,3; фенол -13,3; бензальдегид -8,5; уксусную кислоту -5,2. В пересчете на массу исходного катионита это составляет 9,7; 4,2; 3,5; 2,2; 1,4 мас. % соответственно. На

долю остальных не идентифицированных соединений приходится 19,4 мас.% жидкой фракции (5,0 мас.% в расчете на исходный ионит).

Таблица 2 – Выход фракций при пиролизе анионита АВ-17-8

| Температура обра- | Выход фракций, мас.% | | | | | | |
|-------------------|----------------------|--|--|-------------------|--|--|--|
| ботки, °С | твердая | жидкая (плотность 1,0 г/см ³) | жидкая (плотность (⁸ мэ/т 8,0 | газооб- разная | | | |
| 350±5 | 55,7 | 26,3 | _ | 18,0 | | | |
| 400±5 | 21,0 | 27,1 | 32,7 | 19,2 | | | |
| 450±5 | 21,0 | 27,0 | 32,5 | 19,5 | | | |
| 500±5 | 17,8 | 27,1 | 32,3 | 22,8 | | | |
| 550±5 | 17,4 | 27,0 | 32,2 | 23,4 | | | |

Таблица 3 – Выход фракций при пиролизе катионита КУ-2-8

| Температура обра- | Выход фракций, мас.% | | | | |
|-------------------|----------------------|--------|--------------|--|--|
| ботки, °С | твёрдая | жидкая | газообразная | | |
| 350±5 | 51,2 | 41,2 | 7,6 | | |
| 400±5 | 46,2 | 38,7 | 15,1 | | |
| 450±5 | 46,0 | 32,4 | 21,6 | | |
| 500±5 | 40,7 | 31.8 | 27,5 | | |
| 550±5 | 39,8 | 25,6 | 34,6 | | |

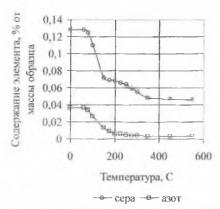
Серосодержащие органические соединения в жидкой фракции по данным элементного анализа отсутствуют. С неконденсирующейся в холодильнике фракцией, которая улавливается в поглотителе, удаляется 61 мас.% серы в виде диоксида серы (незначительное количество серы в виде сернистой кислоты содержится в жидкой фракции), а в твердом остатке термообработки остается 39 мас.% от ее исходного содержания.

Жидкая фракция, образующаяся при термообработке отработанного анионита, состоит из двух несмешивающихся фаз, которые различаются по плотности (1,0 и 0,8 г/см³). При температуре 350±5 °C продукты термообработки конденсируются в виде жидкости с плотностью 1,0 г/см³. Газохроматографическим анализом этой фракции установлено, что она состоит из азотсодержащих соединений – диметиламина (26,9 мас.% жидкой фракции или 7,3 мас.% от исходного анионита), триметиламина (30,5 мас.% жидкой фракции или 8,2 мас.% от исходного анионита) и воды. Не сконденсировавшиеся в холодильнике ди- и триметиламины сорбируются водой в поглотителе.

В интервале температур 350–550 °С продукты термодеструкции отработанного анионита представлены ароматическими соединениями. В жидкой фракции плотностью 0.8 г/см^3 содержится (в мас.%) толуол -6.2; этилбензол -8.5; 1.3-диметилбензол -13.9; стирол -9.9; 1-этил-2(3)-метилбензол -16.4; 1-винил-3-метилбензол -6.4; 1.2-диэтилбензол -5.6; 1-метилвинилбензол -4.3. Это составляет соответственно 2.0; 2.7; 4.5; 3.2; 5.3; 2.1; 1.8; 1.4 мас.% от исходного анионита.

На долю остальных идентифицированных соединений приходится 9.2 мас.% в расчете на исходный анионит. При термообработке отработанного анионита при 550 °C 4.2% азота от исходного содержания остается в твёрдом остатке.

Для исследуемых ионитов условия удаления соединений, содержащих гетероатомы (азота и серы), существенно отличаются. Азот из отработанных анионитов (до 86,5% от исходного содержания) удаляется в сравнительно узком интервале температур (210–320 °C) в виде ди- и триметиламина. Сера из отработанного катионита удаляется на 61% от исходного содержания во всем исследуемом диапазоне температур, но наиболее интенсивно — при 200–350 °C (рисунок 3).



Рисупок 3 — Содсржание гетероатомов в твердом остатке термообработки отработанных нонитов

Высокое содержание серы в твердом остатке объясняется тем, что при термообработке отработанного катионита идут процессы конденсации и сшивки полимерной матрицы за счет появления сульфогрупп в метаположении и усиления степени спивки через фенильные колыца вследствие дополнительного сульфирования ароматических ядер образующейся серной кислотой.

На основе данных о составе фракций и его изменениях в зависимости от режима обработки предложен механизм термохимической деструкции отработанных ионитов. Для катионита наряду с процессами термического гидролиза и

деструкции полимерной матрицы идут процессы образования сульфонов и сернистого газа, протекающие по всему объему зерна. При нагревании анионита идет деаминирование с выделением ди- и триметиламина, а также превращение четвертичных аммониевых групп в третичные амины.

Термообработка отработанного анионита сопровождается спеканием, разрушением гранул. Гранулы отработанного катионита в основном сохраняют первоначальную сферическую форму. Удельная поверхность твердых остатков термообработки составила для анионита – 9 м²/г, для катионита — 12 м²/г. Активация в течение двух часов (температура 900 °С, среда — азот) не увеличивает удельную поверхность твердого остатка отработанных ионитов. Данные о ПСОЕ свидетельствуют о незначительной сорбционной емкости полученных остатков. Так, для твердого остатка термообработки отработанного анионита ПСОЕ по ионам красителя (кислотный телон синий) ПСОЕ составила 4,9 мг/г, для катионита по ионам Cu^{2+} – 1,78 мг-экв/г, а по ионам красителя (метиленовый голубой) — 5,27 мг/г.

Полученные данные свидетельствуют о том, что твердый остаток термообработки отработанных ионитов обладает незначительной сорбционной смкостью и

его использование для очистки сточных вод нецелесообразно. Исследование состава экстрактов, полученных при обработке твердых остатков катионита водой и толуолом показало, что в последнем в незначительных количествах содержатся пиролизные масла. Твердый остаток пиролиза отработанного анионита практически не содержит веществ, экстрагируемых водой и толуолом.

Фракции, содержащие ди- и триметиламин, могут использоваться для выделения соответствующих аминов в чистом виде и в виде солей, соответствующих ТУ 6-09-905-84 диметиламин хлористый, ТУ 6-09-1426-84 диметиламин (33%-пый раствор), ТУ 6-09-1852-72 диметиламин сернокислый, ТУ 6-02-610-79 триметиламин технический, ТУ 6-09-2817-79 триметиламин, 25%-ный раствор, ТУ 6-09-37-1088-91 триметиламин, 25% раствор.

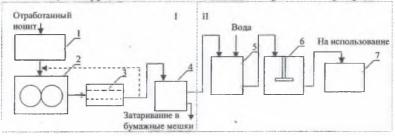
Для жидких и твердых фракций расчетным (по данным элементного анализа) и экспериментальным (с применением IKA-калориметра) методами были получены данные по теплотам сгорания (для жидких фракций до 43 МДж/кг, для твердых до 31 МДж/кг). Анализ теплового баланса для установки пиролиза мощностью 200 т/год показал, что термохимическая переработка отработанных ионитов является энергоэффективной. Жидкие фракции, содержащие углеводороды и не содержащие азот и серу, могут использоваться в качестве топлива или добавки к топливу. Потребность в тепловой энергии установки пиролиза с учетом потерь тепла (20%) при термохимической переработке отработанного анионита может быть обеспечена за счет сжигания не менее 20% образующейся жидкой углеводородной фракции плотностью 0,8 г/см³.

В главе 5 приведены разработанные на основании результатов экспериментальных исследований технологии переработки отработанных ионитов.

Выбор способа механохимической переработки отработанных ионитов производится в зависимости от области применения получаемых продуктов. Технология производства сорбента и коагулянта может включать двух- и одностадийную обработку отходов.

Технологическая схема получения сорбента и коагулянта представлена на рисунке 4. Для получения коагулянта процесс переработки проводится в две стадии. На стадии I отработанный ионит из бункера 1 подается на измельчение в шаровую мельницу 2. Время измельчения определяется исходя из параметров мельницы и осуществляется до содержания частиц с медианным диаметром 50 мкм не менее 50%. Измельченный отработанный ионит поступает в классификатор 3 (сита с квадратными ячейками: толщина проволоки от 0,032 мм до 0,450 мм, ячейка – 0,040×0,040 мм), после чего крупная фракция возвращается на повторное измельчение. На стадии II осуществляется ультразвуковая обработка измельченного ионита на установке с пьезоэлектрическим излучателем 6. Для этого в смесителе 5 готовится 10%-ная водная суспензия измельченного отработанного ионита. Обработка осуществляется при интенсивности излучения 1,5 Вт/см². Для получения сорбента для очистки сточных вод от красителей (фракция с размерами более

20 мкм) суспензия разделяется отстаиванием в течение 30 мин в емкости 7 на две фракции. Первую стадию можно проводить на месте переработки отходов отработанных ионитов, а вторую на месте использования получаемого продукта.

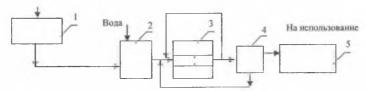


1 – бункер с отработанным ионитом; 2 – мельница; 3 – классификатор; 4 – сборник измельченного ионита; 5 – смеситель для приготовления суспензии; 6 – ультразвуковая установка с пьезоэлектрическим излучателем; 7 – отстойник.

Рисунок 4 – Технологическая схема получения сорбента и коагулянта

Для получения сорбента для очистки сточных вод процесс ведут в одну стадию (рисунок 4) до содержания частиц с медианным диаметром 20 мкм не менее 60%.

Технологическая схема получения коагулянта в одну стадию с использованием ультразвуковой установки с гидродинамическим излучателем (рисунок 5). В емкости 2 готовится суспензия отработанного ионита концентрацией 1–10%, которая поступает на ультразвуковую установку 3 с гидродинамическим излучателем.



1 – бункер с отработанным ионитом; 2 – емкость с мешалкой; 3 – ультразвуковая установка; 4 – сепаратор; 5 – сборник.

Рисунок 5 - Технологическая схема получения коагулянта

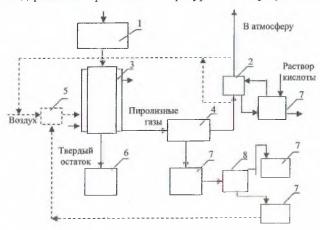
Себестоимость получаемого коагулянта по технологической схеме, представленной на рисунке 5 (мощность установки 200 т/год), составляет 300 руб./кі ценах на 01.08.2008 г.).

Разработана технология термохимической переработки отработанных ионитов с получением ди- и триметиламинов и углеводородной фракции. Технологическая схема процесса термохимической переработки представлена на рисунке 6.

Переработка анионита AB-17–8. Отработанный анионит загружают в реактор 3, нагревают в инертной среде (азот) до температуры 320 °C и выдерживают при этой температуре до окончания выделения парогазовой смеси (время обработки 1 ч). При этом из отработанного анионита удаляется вода, ди- и триметиламины,

которые конденсируются в холодильнике 4, а конденсат собирают в отдельном сборнике 7. Термообработка на этой стадии позволяет получить ди- и триметиламины высокой степени чистоты с содержанием воды, не превышающей 27 мас.%.

После прекращения выделения аминов температуру повышают до 550 °C и выдерживают при этой температуре 2 ч. Образующаяся парогазовая смесь содер-



1 – бункер с отработанным ионитом; 2 – абсорбер; 3 – пиролитический реактор; 4 – холодильник–конденсатор; 5 – топка; 6 – емкость для сбора твердого остатка; 7 – емкость для сбора жидких продуктов; 8 – отстойник (при термообработке отработанного анионита АВ-17-8).

Рисунок 6 — Технологическая схема термохимической переработки отработанных иопитов

жит смесь углеводородов (толуол, стирол, бензол, этилбензол и др. соединения), которые также конденсируются в холодильнике и собираются в отдельную емкость.

Проходящие холодильник газы улавливаются на первой стадии отдельно в абсорбере 2. В качестве абсорбента используется раствор минеральной кислоты. В результате образуются соли ди- и триметиламинов.

Переработка катионита <u>КУ-2–8.</u> Отработанный катионит за-

гружают в реактор 3, нагревают в инертной среде (азот) до температуры 240 °C и выдерживают при этой температуре до окончания выделения парогазовой смеси (время обработки 1 час). При этом из отработанного катионита удаляется вода и диоксид серы. Водяные пары конденсируются в холодильнике 4, а конденсат собирают в отдельном сборнике 7.

Далее отработанный катионит нагревают до температуры 550 °С. При этом из отработанного катионита (с высоким выходом) выделяется смесь углеводородов (бензойная кислота, ацетофенон, фенол, бензальдегид, уксусная кислота и др. соединения), которая конденсируется в холодильнике 4 и собирается в отдельную емкость 7. Время обработки 2 ч.

Парогазовая смесь, образующаяся при термохимической обработке отработанных ионитов, содержащая не сконденсировавшиеся углеводороды, и часть жидкой углеводородной фракции могут направляться в топку 5 на сжигание и обогрев установки.

Твердый остаток после окончания процесса собирается в бункер 6.

Себестоимость жидких продуктов термохимической переработки отработанного анионита (мощность установки 100 т/год), составляет 860 руб./кг (в ценах на 01.08.2008 г.) при условии размещения твердого остатка на полигоне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

- 1. Установлено, что измельчение отработанных ионитов, являющихся сетчатыми полимерами, наряду с изменением размеров частиц сопровождается механохимической активацией, обусловленной разрывом химических связей, изменением распределения функциональных групп между поверхностью и объемом частиц ионита [4]. Изменение степени дисперсности отработанных ионитов оказывает существенное влияние на сорбционную емкость по ионам больших размеров (например, красителей), увеличивая ее до 40 раз по сравнению с исходным материалом [4, 9, 10]. Водные суспензии измельченных ионитов характеризуются высокими значениями дзета-потенциала (—18,9 ÷ —46,1 мВ катионита и +14,5 ÷ +48,2 мВ анионита для частиц размером 3,5 мкм), что определяет возможность их использования в качестве коагулянтов. Получение материала с заданными свойствами обеспечивается сочетанием механического и ультразвукового диспергирования отработанных ионитов [8, 9, 10, 11].
- 2. Установлен состав продуктов пиролиза отработанных сильноосновного анионита АВ-17-8 и сильнокислотного катионита КУ-2-8 в интервале температур 50-550 °C [1, 4, 5, 7]. В составе продуктов пиролиза анионита преобладает жидкая фракция (до 59,3 мас.%), состоящая из ди- и триметиламина (плотность 1.0 г/см³) и смеси ароматических углеводородов (плотность 0,8 г/см³) [3, 6]. Ди- и триметиламин с высоким выходом выделяются в интервале 50-320 °C и практически не содержат примесей углеводородов. Содержание азота в твердом остатке составляет 4,7 мас.% от исходного содержания [4]. В продуктах пиролиза отработанного катионита примерно в равных количествах представлены твердая, жидкая и газообразная фракции (39,8; 25,6; 34,6 мас.% соответственно). В составе жидкой фракции присутствуют ароматические кислородсодержащие соединения и уксусная кислота. В газообразной фракции содержится диоксид серы. Содержание серы в твердом остатке составляет 31 мас.% от исходного содержания [4]. Распределение гетероатомов, входящих в состав функциональных групп между фракциями пиролиза, существенно отличается для анионита и катионита [4]. Полученные продуты могут найти применение в качестве химического сырья (ди- и триметиламин), а жидкие фракции, не содержащие гетероатомов, - в качестве топлива или добавки к топливу.
- 3. Проведены исследования по применению продуктов механохимической переработки отработанных ионитов в технологии очистки сточных вод и обработки осадков [2, 4, 8–12]. Показано, что отработанные иониты определенной дисперсности могут использоваться взамен флокулянтов для очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ, красителей, при обезвоживании осадков город-

ских очистных сооружений, разделения смазочно-охлаждающих жидкостей. Высокой сорбционной способностью обладает полученный в водной среде комплекс, состоящий из частиц анионита и катионита определенной дисперсности.

4. Разработаны технологии термохимической и механохимической переработки отработанных ионитов с получением продуктов, пригодных для использования в технологии очистки сточных вод в качестве сорбционных материалов и коагулянтов [13, 14].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Материалы и продукты, полученные из отработанных синтетических ионитов, могут найти применение в различных отраслях промышленности и технике защиты окружающей среды (очистка сточных вод от растворенных и взвешенных, органических и неорганических веществ, обработка осадков сточных вод). Проверка эффективности применения полученных продуктов проведена применительно к сточным водам Брестского чулочного комбината, Бобруйской трикотажной фабрики, Бобруйского гидролизного завода, осадкам сточных вод Минской очистной станции аэрации. Опытно-промышленные испытания по использованию продуктов механохимической переработки отработанных ионитов проведены на Осиповичском заводе автомобильных агрегатов, Бобруйском гидродизном заводе. Результаты испытаний показали возможность их применения взамен используемых в настоящее время сорбентов, коагулянтов и флокулянтов при очистке сточных вод, обработке осадков сточных вод и разделении смазочно-охлаждающих жидкостей. По результатам исследований и промышленных испытаний разработаны технологические регламенты получения коагулянта-флокулянта и термическую обработку отработанных ионитов АВ-17 и КУ-2, проект технических условий на коагулянтфлокулянт. Технология механохимической переработки отработанных ионитов зарегистрирована в государственном реестре технологий по использованию отходов № 216 от 24.10.2007 г.

Область применения полученных материалов: предприятия химической и других отраслей промышленности, сооружения очистки городских и производственных сточных вод.

Дальнейшее исследование свойств и возможностей применения получаемых материалов позволит найти новые пути их использования в технологии очистки сточных вод и обработки отходов.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Статьи в научных журналах

1. Романовский, В.И., Марцуль, В.Н. Исследование термических свойств отходов ионитов / В.И. Романовский, В.Н. Марцуль // Труды БГТУ, Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. -2006. -№ 14. -C. 86–88.

- 2. Романовский, В.И., Марцуль, В.Н. Механохимическая переработка отходов ионообменных смол / В.И. Романовский, В.Н. Марцуль // Труды БГТУ, Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. -2006. -№ 14. C. 89–91.
- 3. Романовский, В.И., Марцуль, В.Н. Термическая деструкция отработанных синтетических ионитов / В.И. Романовский, В.Н. Марцуль // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2008. № 1. С. 115—119.
- 4. Романовский, В.И., Марцуль, В.Н. Влияние механохимической активации отходов ионитов на дисперсный состав и свойства получаемых продуктов / В.И. Романовский, В.Н. Марцуль // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2008. № 2. С 111–117.

Материалы конференций

- 5. Романовский, В.И. Энерготехнологическая переработка отходов синтетических ионитов / В.И. Романовский // Экологические и ресурсосберегающие технологии промышленного производства: сборник статей международной науч.-тех. конф. ВГТУ, Витебск, 24—25 окт. 2006 г. / Витеб. гос. техн. ун-т; редкол.: П.А. Витязь [и др.]. Витебск, 2006. С. 177—179.
- 6. Романовский, В.И. Переработка отходов содержащих полимерные материалы методом пиролиза / В.И. Романовский // материалы. 55-ой студ. науч.-техн. конф. БГТУ, Минск, 26–30 апр. 2004 г. / Белорус. гос. техн. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. Минск, 2004. С. 329–331.
- 7. Романовский, В.И., Марцуль, В.Н. Пиролиз полимерсодержащих отходов / В.И. Романовский, В.Н. Марцуль // Ресурсо- и энергосберегающие технологии: материалы докл. международной науч.-тех. конф. БГТУ, Минск, 16–18 нояб. 2005 г. / Белорус. гос. техн. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. Минск, 2005. С. 116—118.
- 8 Романовский, В.И., Марцуль, В.Н. Применение отходов ионитов технологии очистки сточных вод / В.И. Романовский, В.Н. Марцуль // Техника и технология защиты окружающей среды: материалы докл. международной науч.-тех. конф. БГТУ, Минск, 5–7 декаб. 2006 г. / Белорус. гос. техн. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. Минск, 2006. С. 56–58.
- 9. Романовский, В.И., Марцуль, В.Н. Использование отработанных ионитов для получения коагулянтов и флокулянтов / В.И. Романовский, В.Н. Марцуль // II Международная научно-техническая конференция «Организационно-техническое управление в межотраслевых комплексах»: материалы докл., БГТУ, Минск, 20–21 ноября 2007 / Белорус. гос. техн. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. Минск, 2007. С. 519–522.
- 10. Романовский, В.И. Механохимическая переработка отходов отработанных ионитов в сорбционные материалы и коагулянты / В.И. Романовский // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы докл. международной науч.-тех. конф. БГТУ, Минск, 28–30 мая 2008 г. / Белорус. гос. техн. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. Минск, 2008. С. 58–61.

БІБЛІЯТЭКА Беларускага дзяржаунага

11. Романовский, В.И., Марцуль, В.Н. Материалы для очистки сточных вод на основе отработанных синтетических ионитов / В.И. Романовский, В.Н. Марцуль // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы докл. международной науч.-тех. конф. БГТУ, Минск, 19–20 ноября 2008 / Белорус. гос. техн. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2008. – С. 141–142.

Тезисы докладов

12. Романовский, В.И. Переработка отработанных ионитов в материалы для очистки сточных вод / В.И. Романовский // 5-й международный конгресс по управлению отходами и природоохранным технологиям «ВэйстТэк-2007»: сборник докладов, Москва, 29 мая — 1 июня 2007 г. / редкол.: Н.Ф. Абрамов [и др.]. — Москва, 2007. — С. 413–414.

Патенты

- 13. Способ получения алифатических аминов: Беларусь, МКИ С07С 209/62 / В.Н. Марцуль, В.И. Романовский; заявитель Белорусский гос. технол. ун-т. − № a20071001, заявл. 08.08.2007.
- 14. Способ уплотнения и обезвоживания осадков сточных вод: Беларусь, МКИ С02F 11/12 / В.Н. Марцуль, В.И. Романовский, О.А. Белый, В.В. Ходин, В.С. Зубрицкий; заявитель Белорусский гос. технол. ун-т. № а20071384, заявл. 15.11.2007.

PE3IOME

Романовский Валентин Иванович

Термохимическая и механохимическая переработка отходов сетчатых полимеров

Ключевые слова: сетчатые полимеры, отработанные синтетические иониты, переработка, механохимическая активация, термохимическая деструкция, продукты, использование, очистка сточных вод.

Цель исследований: разработка технологий термохимической и механохимической переработки отработанных синтетических ионитов с получением на их основе материалов, пригодных для использования при очистке сточных вод и обработке отходов.

Работа выполнена с использованием хромато-масс-спектрометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа, элементного анализа, метода микроэлектрофореза и др. Исследованы процессы термохимической (в диапазоне температур 50–550 °C) и механохимической (измельчение в шаровой мельнице и диспергирование на ультразвуковых установках с гидродинамическим и пьезоэлектрическим излучателем) деструкции.

Установлено, что измельчение отработанных ионитов сопровождается механохимической активацией, в результате которой сорбционная емкость по ионам больших размеров увеличивается до 40 раз по сравнению с исходным материалом, в водной среде получается дисперсная система, характеризующаяся высокими значениями дзета-потенциала.

Установлен состав фракций и распределение серы и азота в продуктах термохимической и механохимической переработки отработанных ионитов, показана возможность получения ди- и триметиламинов при термообработке отработанного анионита AB-17-8.

Показано, что отработанные иониты определенной дисперсности могут использоваться взамен флокулянтов для очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ и красителей, обезвоживания осадков городских очистных сооружений, разделения отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей.

Разработаны технологические регламенты на термохимическую и механохимическую переработку отработанных синтетических ионитов с получением ди-и триметиламинов, углеводородов, а также сорбционных материалов и коагулянтов.

Область применения полученных материалов: предприятия химической и других отраслей промышленности, сооружения очистки городских и производственных сточных вод.

РЭЗЮМЭ

Раманоўскі Валянцін Іванавіч

Тэрмахімічная і механахімічная перапрацоўка адходаў сеткаватых палімераў

Ключавыя словы: сеткавыя палімеры, адпрацаваныя сінтэтычныя іаніты, перапрацоўка, механахімічная актывацыя, тэрмахімічная дэструкцыя, прадукты, выкарыстанне, ачышчэнне сцекавых вод.

Мэта даследаванняў: распрацоўка тэхналогій тэрмахімічнай і механахімічнай перапрацоўкі адпрацаваных сінтэтычных іанітаў з атрыманнем на іх аснове матэрыялаў, прыдатных для выкарыстання пры ачышчэнні сцёкавых вод і апрацоўцы адходаў.

Праца выканана з выкарыстаннем храмата-мас-спектраметрыі, дыферэнцыяльнай сканіруючай каларыметрыі, тэрмагравіметрычнага аналізу, элементнага аналізу, метаду мікраэлектрафарэзу і інш. Даследаваныя працэсы тэрмахімічнай (удыяпазоне тэмператур 50–550 °C) і механахімічнай (здрабненне ў шаравым млыне і дыспергіраванне на ультрагукавых устаноўках з гідрадынамічным і п'езаэлектрычным выпраменьвальнікам) дэструкцыі.

Вызначана, што здрабненне адпрацаваных іанітаў суправаджаецца механахімічнай актывацыяй, у выніку якой сарбцыйная ёмістасць па іонах вялікіх памераў павялічваецца да 40 разоў у параўнанні з зыходным матэрыялам, у водным асяроддзі атрымліваецца дысперсная сістэма, якая характарызуецца высокімі значэннямі дзэта-патэнцыялу.

Вызначаны склад фракцый і размеркаванне серы і азоту ў прадуктах тэрмахімічнай і механахімічнай перапрацоўкі адпрацаваных іанітаў, паказана магчымасць атрымання ды- і трыметыламінаў пры тэрмаапрацоўцы адпрацаванага аніяніту AB-17-8.

Паказана, што адпрацаваныя іаніты пэўнай дысперснасці могуць выкарыстоўвацца замест флакулянтаў для ачышчэння сцёкавых вод ад паверхневаактыўных рэчываў і фарбавальнікаў, абязводжвання ападкаў гарадскіх ачышчальных збудаванняў, раздзялення адпрацаваных змазачна-ахаладжальных вадкасцяў.

Распрацаваны тэхналагічныя рэгламенты на тэрмахімічную і механахімічную перапрацоўку адпрацаваных сінтэтычных іанітаў з атрыманнем ды- і трыметыламінаў, вуглевадародаў, а таксама сарбцыйных матэрыялаў і каагулянтаў.

Вобласць выкарыстання атрыманых матэрыялаў: прадпрыемствы хімічнай і іншых галін прамысловасці, збудаванні ачышчэння гарадскіх і вытворчых сцёкавых вод.

SUMMARY

Romanovski Valentin Ivanovich

Thermochemical and mechanochemical processing of mesh polymers waste

Key words: the cross-linked polymers, used-up synthetic ionites, processing, mechanochemical activation, thermochemical distruction, products, use, sewage treatment.

The purpose of researches: working out of the technologies of thermochemical and mechanochemical processing of used-up synthetic ionites and obtaining reception on their basis, of materials suitable for being used in sewage treatment and processing of waste.

The work is has been carried out with the aid of chromato-mass-spectrometry, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, elemental analysis, a method microelectrophoresis, etc. The processes of thermochemical (in the range of temperatures from 50 to 550 °C) and mechanochemical (crushing in a spherical mill and dispersion in ultrasonic installations with a hydrodynamic and piezoelectric radiator) destruction are investigated.

It is established that crushing of used-up ionites is accompanied by mechanochemical activation with a result that the sorption capacity for large-size ions increases almost 40 times in comparison with the initial material, in a water medium a disperse system is obtained characterised by a high value of the dzeta-potential.

The composition of fractions and the distribution of sulphur and nitrogen in the products of thermochemical and mechanochemical processings of used-up ionites are established, the possibility of obtaining di- and trimethyl amines in heat treatment of used-up anionit AB-17-8 is shown.

It is shown that used-up ionites of certain dispersity can be used instead of flocculants for sewage cleaning from surface-active substances and dyes, dehydration of the deposits of city treatment facilities, separation of used-up cooling lubricants.

The production schedules for thermochemical and mechanochemical processing of used-up synthetic ionites with resulting di- and trimetil amines, hydrocarbons, and also sorption materials and coagulants have been developed.

The field of application of the materials obtained: enterprises of chemical and other branches of industry, municipal and industrial sewage treatment facilities.

Paulufum



Научное издание

Романовский Валентин Иванович

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ И МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальностям

05.17.06 – технология и переработка полимеров и композитов 25.00.36 – геоэкология

Ответственный за выпуск В.И. Романовский

Подписано в печать 26.11.2008. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,4. Уч.-изд. л. 1,4. Тираж 60 экз. Заказ *469*,

Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет».

220006, Минск, Свердлова, 13а. ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет». 220006, Минск, Свердлова, 13. ЛП № 02330/0056739 от 22.01.2004.