**Аль-Варис Яхья Абдулвахаб. Исследование и разработка способов утилизации силикагелей - экологически опасных отходов процессов подготовки газа к транспорту : диссертация ... кандидата технических наук : 03.00.16 / Аль-Варис Яхья Абдулвахаб; [Место защиты: Кубан. гос. технол. ун-т].- Краснодар, 2009.- 135 с.: ил. РГБ ОД, 61 09-5/1567**

**Кубанский государственный технологический университет**

**На правах рукописи**

**104.2 0 0.9 0 5 2f6e**

Аль-Варис Яхья Абдулвахаб

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ УТИЛИЗАЦИИ
СИЛИКАГЕЛЕЙ - ЭКОЛОГИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ОТХОДОВ
ПРОЦЕССОВ ПОДГОТОВКИ ГАЗА К ТРАНСПОРТУ**

Специальность: 03.00.16 - Экология

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель: старший научный сотрудник, д-р хим. наук Косулина Т.П.

Краснодар - 2009

**Содержание**

Введение 5

1. Исследование проблемы образования и утилизации отработанного

[силикагеля 8](#bookmark22)

* 1. Отработанные адсорбенты — отходы, образующиеся при

осушке газа 8

* + 1. Осушка природного газа силикагелями 8
		2. Физико-химическая характеристика силикагеля 11
		3. Избирательность адсорбции на силикагелях 13
		4. Регенерация силикагеля в процессе осушки газа 14
		5. Процессы, протекающие на силикагеле при

адсорбции-десорбции 15

* + 1. Отходы процесса осушки газа 16
	1. Термокаталитические превращения углеводородов 17
		1. Каталитический крекинг. Превращение алканов 18
		2. Превращение алкенов 20
		3. Превращение аренов 21
	2. Методы применения отработанного силикагеля в качестве

BMP 23

* + 1. Отработанный силикагель — гидравлическая добавка в гипсоцементно-пуццолановых вяжущих (ГЦПВ). 23
		2. Применение силикагеля в качестве компонента при

дорожном строительстве 26

* + 1. Использование силикагеля в тампонажном материале 27
		2. Отработанный силикагель в качестве стеклообразующего

материала 28

* 1. Цели и задачи работы 29
1. Обоснование необходимости обезвреживания отработанного

силикагеля и использования его в качестве BMP 31

* 1. Исследование физико-химических свойств и состава отработан-

ного силикагеля 33

* 1. О структуре загрязняющих силикагель веществ 45
		1. РЖ спектры 45
		2. Хромато-масс-спектрометрия 50
			1. Масс-спектры смеси №1 и компонентов 1а-в 54
			2. Масс-спектры ЗВ в водных вытяжках отхода УИТТ 62
		3. Спектры \*Н ЯМР 63
		4. О термокаталитических превращениях углеводородов на

поверхности силикагеля 64

* + 1. Изучение углеводородного конденсата 67
1. [Расчет класса опасности отработанного силикагеля 70](#bookmark20)
2. [Получение ГЦПВ с использованием отработанного силикагеля 76](#bookmark21)
	1. Обоснование использования отработанного силикагеля

в качестве пуццолановой добавки 76

* 1. Определение активности силикагеля в реакции с СаО в строи­тельных растворах 77
	2. Разработка рецептуры ГЦПВ, изготовление и испытание опыт­ных образцов бетона 80,
	3. Термографический анализ отхода и продукта обезвреживания на 88

основе ГЦПВ

* 1. Экологическая безопасность бетона на основе ГЦПВ 96
1. Практическая реализация результатов исследования отработанного

силикагеля в качестве гидравлической добавки 100

* 1. Получение ГЦПВ в производственном цикле 100
	2. Разработка линии по производству ГЦПВ и бетона 102
1. [Экспериментальная часть 106](#bookmark27)
	1. Используемые реактивы и материалы 106
	2. Методы анализа и контроля 106
	3. Получение материалов и продуктов обезвреживания 109

[Выводы 112](#bookmark29)

[Список использованных источников 113](#bookmark30)

Приложение 1. Состав элюентов для ТСХ 123

Приложение 2. Перечень показателей опасности загрязняющих ве­ществ 124

Приложение 3. Акт внедрения результатов научных разработок в

учебный процесс 134

Приложение 4. Заключение-рекомендация внедрения способа получе­ния бетонов на основе ГЦПВ с применением отхода установки подготовки газа к транспорту в качестве гидравлической добавки 135

**ВВЕДЕНИЕ**

**Актуальность работы.** Силикагель широко используется на установке подготовки природного газа к транспорту (УПГТ). Промышленный силика­гель Sorbead Н, WS (Germany) содержит некоторое количество примесей ок­сидов металлов, которые как активные катализаторы способствуют процессу каталитических реакций при высокотемпературной регенерации сорбента. Известно, что легкие углеводороды полностью выделяются при регенерации силикагеля. Тяжелые углеводороды от С5 и выше более прочно удерживают­ся силикагелем. При этом происходит их крекинг с образованием ненасы­щенных углеводородов, которые превращаются в более сложные органиче­ские соединения, снижающие активность поглотителя. Отработанный сили­кагель — крупнотоннажный отход, содержащий около 5-8 % по массе углеро­дистых отложений. При наземном складировании отходы образуют пыль, под действием осадков — загрязненные водные стоки. Проблемы негативного влияния на окружающую среду отходов при их хранении без обезвреживания для Краснодарского края и других территорий требуют безотлагательных решений. Однако проблема изучена недостаточно, в научно-технической ли­тературе мало работ, посвященных способам и разработке технологий обез­вреживания отработанного силикагеля. В связи с этим исследования состава загрязнений и способов обезвреживания отходов для снижения негативного воздействия на природные экосистемы являются своевременными и актуаль­ными.

**Цель работы.** Исследование технологических отходов процессов ад­сорбции-десорбции при подготовке газа к транспорту — отработанного сили­кагеля как источника загрязнения окружающей среды, научное обоснование степени его опасности и разработки способа его обезвреживания, обеспечи­вающего минимизацию воздействия образовавшихся загрязнений на живую природу.

В соответствии с поставленной целью определены основные задачи на­учного исследования:

1. Определение состава и количества загрязняющих веществ, обра­зующихся на поверхности силикагелей при подготовке природного газа к транспорту.
2. Научное обоснование экологической опасности отработанного сили­кагеля, разработка метода определения количества загрязняющих веществ, поступающих из отхода и продукта утилизации в водную среду.
3. Анализ общих тенденций использования отхода как вторичного ма­териального ресурса и определение универсального критерия применимости силикагеля при его обезвреживании.
4. Разработка метода применения отработанного силикагеля для полу­чения экологически безопасных материалов.
5. Разработка рекомендаций для проектирования технологических ли­ний по утилизации отхода.

Методы исследования выбирались, исходя из постановок решаемых задач, с учетом особенностей исследуемых объектов и включают: экстрак­цию отхода органическими растворителями и анализ состава и количества смеси загрязняющих веществ методами тонкослойной и колоночной хрома­тографии, протонного магнитного резонанса ('Н ЯМР), инфракрасной (ИК) и хромато-масс-спектрометрии, дериватографии, испытание на прочность опытных образцов на сжатие и изгиб. Использовались стандартные и специ­ально разработанные алгоритмы и программы.

Научная новизна

1. Впервые предложен научно обоснованный метод выбора раствори­телей для экстракции загрязняющих силикагель веществ.
2. Разработан метод определения количества загрязнений, мигрирую­щих в водную среду из отхода и продукта переработки отхода, на ос­нове тонкослойной хроматографии (ТСХ).
3. Научно обоснован новый способ получения гипсоцементно- пуццоланового вяжущего (ГЦПВ) с отработанным силикагелем в качестве кремнеземсодержащей добавки.
4. Впервые установлены удерживание силикагелем алкилзамещенных бензолов в отходе и бетоне и миграция в водную среду преимущественно бо­лее полярных сложных эфиров фталевой кислоты.

**Практическая значимость**

1. Разработаны основы технологии получения бетона с высокой водо­стойкостью на основе ГЦПВ без применения энергозатратной тепловой об­работки.
2. Получены опытные образцы ГЦПВ и водостойкого бетона на линии, которая является основой для проектирования производства бетонов, приме­няемых в строительстве влажных помещений.
3. Обосновано и практически реализовано использование отработанно­го силикагеля в качестве кремнеземсодержащей добавки при разработке ли­нии по производству бетона.

**Достоверность** полученных результатов и выводов диссертации опре­деляется корректностью поставленных задач, точностью показаний поверен­ных измерительных приборов, используемых в экспериментальных исследо­ваниях при регистрации параметров работы приборов при взвешивании, тит­ровании, оценке физико-механических параметров образцов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на международной конференции «Перспективы развития химической перера­ботки горючих ископаемых» в секции «Экология переработки горючих ис­копаемых», 2006, Санкт-Петербург; ежегодных VI и VII конгрессах нефтега­зопромышленников России «Нефтегазопереработка и нефтехимия» в секции «Экология», 2006, 2007, Уфа; X Международной научно-практической кон­ференции «Промышленные и бытовые отходы: проблемы хранения, захоро­нения, утилизации, контроля», 2006, Пенза; IV Всероссийской конференции молодых ученых и студентов «Современное состояние и приоритеты разви­тия фундаментальных наук в регионах», секция «Экология и природопользо­вание», 2007, Анапа; 2-й Международной научной конференции «Фундамен­тальные и прикладные проблемы современной химии», 2008, Астрахань.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 9 работ, в том числе, 2 статьи в журнале, включенном в список ВАК РФ, две статьи в сборниках «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии» и «Про­мышленные и бытовые отходы: проблемы хранения, захоронения, утилиза­ции, контроля» и 4 тезиса доклада на российских и международных конфе­ренциях. Получен патент РФ.

**выводы**

1. На основании исследования отработанного силикагеля как крупнотоннажного отхода при подготовке газа к транспорту получены данные о физико-химических свойствах отхода: водопоглощаемость, растворимость загрязняющих силикагель веществ и отложений в воде и органических растворителях, термоустойчивость.
2. Определено присутствие в отходе до 3,6 % сложной смеси экологически опасных органических веществ, извлеченных методом непрерывной экстракции хлороформом.
3. На основании исследования состава смеси экстрактов методом тонкослойной, колоночной, газожидкостной хроматографии и хромато- масс-спектрометрии предложены наиболее вероятные структуры веществ по данным 'Н ЯМР, ИК и масс-спектров в составе сложной смеси загрязнений силикагеля. С учетом выявленных вредных веществ в составе проведен расчет и установлен 3 класс опасности отхода, что обуславливает его экологическую опасность для окружающей среды.
4. Разработан метод определения количества загрязняющих силикагель веществ поступающих в окружающую природную среду из отхода и продукта его обезвреживания под воздействием атмосферной влаги, на основе ТСХ. Установлено надежное капсулирование вредных веществ при твердении бетона.
5. Разработан способ обезвреживания отработанного силикагеля экологически безопасным путем, используя его в составе гипсоцементно- пуццоланового вяжущего в качестве гидравлической добавки. Получены опытные образцы бетона с высокими показателями прочности и коэффициентом водостойкости (К = 0,98), что позволяет использовать такие бетоны не только в сухих, но и во влажных условиях.
6. Предложены основы технологии получения гипсоцементно- пуццоланового вяжущего, изготовления бетона и строительных конструкций, отвечающих экологическим требованиям.