

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»**



АЛЬАМІ ДАВІД АБДЕЛЬ МУТТАЛЕБ

УДК 661.727.1:66.067.8.09

**ТЕХНОЛОГІЯ КАТАЛІТИЧНОГО ЗНЕШКОДЖЕННЯ
РІДКИХ ФОРМАЛЬДЕГІДВМІСНИХ ВІДХОДІВ**

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2014

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі загальної та неорганічної хімії Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник:

кандидат хімічних наук, доцент
Булавін Віктор Іванович,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор
Панасенко Володимир Олексійович,
Державна установа «Державний науково-дослідний і проектний
інститут основної хімії», м. Харків,
начальник науково-технічного відділу

доктор технічних наук, професор
Волошин Микола Дмитрович,
Дніпродзержинський державний технічний університет,
завідувач кафедри хімічної технології неорганічних
речовин

Захист відбудеться 12 червня 2014 р. о 15⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий 29 квітня 2014 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Формальдегідвмісні рідкі відходи (ФРВ) утворюються у процесах синтезу метанолу, формальдегіду (ФА) та формальдегідвмісних смол на ряді підприємств хімічної промисловості. Вміст формальдегіду у ФРВ перевищує гранично допустиму концентрацію (ГДК) у водних розчинах у 1000 – 40000 разів, а на діючих підприємствах не завжди забезпечується дотримання умов скиду.

Повне знешкодження формальдегідвмісних водних розчинів наразі здійснюють окисненням гідроген пероксидом, калій перманганатом або киснем при підвищеній температурі та тиску, що потребує значних капітальних та експлуатаційних витрат. Висока вартість реагентів-окисників, витрати на їх транспортування, зберігання та дозування зазвичай обумовлюють низьку рентабельність реагентних методів. Застосування повітря як окисника найбільш економічно обґрунтоване, але досягнення необхідної повноти окиснення органічних речовин неможливе у відсутності каталізатора за м'яких умов.

Таким чином, розробка технології каталітичного знешкодження ФРВ зумовлена необхідністю зниження як капітальних витрат на обладнання для експлуатації у жорстких умовах, так і виробничих витрат, є актуальною науково-практичною задачею, яка визначила напрям дисертаційних досліджень.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі загальної та неорганічної хімії НТУ "ХПІ" у рамках держбюджетної науково-дослідницької роботи "Дослідження фізико-хімічних основ утворення і утилізації побічних продуктів отримання метанолу окисненням вуглеводнів та при конверсії оксиду вуглецю" (№ ДР 0109U002406), де здобувач був виконавцем.

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є створення екологічно чистої ресурсо- та енергозберігаючої технології знешкодження рідких формальдегідвмісних відходів на основі каталітичного рідкофазного окиснення. Для досягнення поставленої мети визначені наступні задачі:

- здійснити термодинамічний аналіз та встановити кінетичні закономірності процесу рідкофазного окиснення формальдегіду;
- обґрунтувати вибір каталізатору та оцінити вплив характеристик кон-тактних мас на швидкість досягнення необхідного ступеня знешкодження;
- визначити вплив технологічних параметрів процесу та гідродинамічного режиму на ефективність знешкодження формальдегідвмісних рідких відходів до рівня ГДК за формальдегідом та за інтегральними показниками вмісту органічних речовин;
- розробити принципову технологічну схему каталітичного знешкодження формальдегідвмісних рідких відходів;
- провести дослідно-промислові випробовування та виконати техніко-економічну оцінку запропонованої технології.

Об'єкт дослідження – процес знешкодження рідких формальдегідвмісних відходів.

Предмет дослідження – реакції окиснення формальдегіду із ФРВ, закономірності процесу рідкофазного окиснення ФРВ.

Методи досліджень. Теоретичні дослідження представлено математичним моделюванням із застосуванням штучних нейронних мереж. При математичному описі процесу рідкофазного окиснення формальдегіду застосовано методи кінетичного моделювання.

Дослідження кінетики реакції каталітичного розкладання гідроген пероксиду здійснено методом волюмометрії, кінетики окиснення формальдегіду – титриметрії та фотометрії (колориметр КФК-2МП). Структуру та фазовий склад каталізаторів визначено методом рентгенофазового аналізу (дифрактометр ДРОН-3М), морфологію – за допомогою електронної мікроскопії (електронний мікроскоп Philips CM200), питому поверхню каталізаторів – низькотемпературною адсорбцією азоту (аналізатор питомої поверхні та поруватості Micromeritics ASAP-2000). Аналіз окисно-відновних властивостей каталізаторів здійснено за допомогою температурно-програмованого відновлення.

Наукова новизна одержаних результатів – створено наукові основи процесу каталітичного рідкофазного окиснення формальдегіду у лужному середовищі та вперше:

- встановлено інтервал співвідношення компонентів у каталітичній системі $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$, ($x = 0,76 \div 0,78$), що забезпечує 99 % ступінь перетворення формальдегіду у реакції рідкофазного окиснення;

- запропоновано кінетичну модель реакції рідкофазного окиснення формальдегіду у присутності гідроген пероксиду та кальцій гідроксиду, за якою визначено енергії активації окремих стадій, що вказують на дифузійний контроль процесу окиснення;

- на підставі визначення впливу концентрацій реагентів, температури, тиску та гідродинамічного режиму на ступінь перетворення формальдегіду та кінцевий склад реакційної суміші встановлено раціональні параметри процесу та створено рекомендації для промислового впровадження розробленої технології;

- встановлено, що прискорення процесу мінералізації органічних речовин забезпечується при використанні гідроген пероксиду та кальцій гідроксиду за рахунок утворення реакційноздатних надпероксид-радикалів у лужному середовищі.

Практичне значення одержаних результатів для хімічної промисловості полягає у розробці технологічної схеми знешкодження рідких формальдегідвмісних відходів, що утворюються на ЗАТ «Харківський лакофарбовий завод "Червоний Хімік"» (ЗАТ «ХЛФЗ», м. Харків). У процесі виготовлення лакофарбової продукції утворюються ФРВ з масовою концентрацією формальдегіду до 5 г/дм^3 , що значно перевищує гранично допустиму концентрацію у водних розчинах – $0,25 \text{ мг/дм}^3$. У основі діючого в даний час на підприємстві методу знешкодження ФРВ лежить реакція Бутлерова-Канніццаро, що не забезпечує досягнення гранично допустимих концентрацій скиду.

Для розробленої технології встановлено раціональні умови проведення процесу знешкодження ФРВ: лужне середовище з додаванням гідроген пероксиду при температурі від 60 °С до 70 °С; значення критерію Рейнольдса – 2000 ÷ 2300. Визначено раціональні параметри отримання промислового каталізатора рідкофазного окиснення формальдегіду: pH осадження $\geq 11,5$ і тиск пресування 75 ÷ 76 МПа.

У дослідно-промислових умовах на підприємстві ЗАТ «ХЛФЗ» здійснені випробування каталізатора рідкофазного окиснення формальдегіду, які підтвердили високу ефективність запропонованої технології, що дозволяє досягти підвищення ступеня перетворення формальдегіду з 80 до 99 %.

Теоретичні та методологічні розробки, що наведено у дисертаційній роботі, використовуються у навчальному процесі на кафедрі загальної та неорганічної хімії НТУ "ХПІ" при викладанні дисципліни "Загальна та неорганічна хімія".

Особистий внесок. Усі результати дисертації, що виносяться на захист, отримано здобувачем особисто. Серед них: визначення мети і задач досліджень; теоретичне обґрунтування вибору методу знешкодження ФРВ; визначення комплексу фізико-хімічних властивостей каталізаторів; узагальнення та ін-терпретація експериментальних даних; створення математичного опису взаємозв'язку склад-каталітична активність та розробка раціонального складу каталізатору; виготовлення зразків каталізаторів та експериментальної установки для кінетичних досліджень; кінетичні дослідження; формулювання висновків. Здобувач розробив методики лабораторних досліджень та брав особисту участь у дослідно-промислових випробуваннях. Обговорення результатів здійснено за участі наукового керівника.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідалися на: XIX Міжнародній науково-практичній конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я», (Харків, 2011 р.); VI Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», (Донецьк, 2012 р.); IV Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, (Київ, 2012 р.); XX Міжнародній науково-практичній конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я», (Харків, 2012 р.); Міжнародній науково-технічній конференції молодих учених та студентів «Актуальні задачі сучасних технологій», (Тернопіль, 2012 р.); VII Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», (Донецьк, 2013 р.); XXIII Всеукраїнській науковій конференції аспірантів і студентів «Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів», (Донецьк, 2013 р.); VI Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», Дніпропетровськ, (2013 р.); II Міжнародній науково-технічній конференції «Обчислювальний інтелект», (Черкаси, 2013 р.); XXI Міжнародній науково-практичній конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я», (Харків,

2013 р.). Дисертаційна робота у повному обсязі доповідалась на кафедрі технології неорганічних речовин та екології Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» (м. Дніпропетровськ) та кафедрі хімічної технології неорганічних речовин Дніпродзержинського державного технічного університету.

Публікації. Основні положення та наукові результати дисертаційної роботи опубліковані у 17 наукових працях, із яких 5 статей у фахових виданнях України, 2 статті у закордонних періодичних фахових виданнях та 10 – матеріалах конференцій.

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 4 розділів, висновків, 3 додатків. Повний обсяг дисертації складає 145 сторінок; 46 рисунків за текстом; 19 таблиць за текстом; 3 додатки на 3 сторінках; список використаних джерел 147 найменувань на 16 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано тему дисертаційної роботи. Показано необхідність та актуальність створення ефективних та досконалих методів знешкодження ФРВ, наведено кваліфікаційні ознаки дисертаційної роботи.

У **першому розділі** охарактеризовано сучасний стан проблеми знешкодження ФРВ. Відзначено, що за невисоких концентрацій формальдегіду доцільно застосовувати біологічну обробку, у той час як високі концентрації органічних речовин вимагають застосування термічних та хімічних методів. На основі термодинамічних та техніко-економічних розрахунків доведено необхідність застосування стисненого повітря для підвищення ефективності знешкодження ФРВ у лужному середовищі. Огляд гетерогенних катализаторів рідкофазного окиснення формальдегіду показав, що найбільш доцільними для промислового застосування є катализатори на основі оксидів мангану. У розділі наведено аналіз методів прогнозування каталітичної активності та вказано на можливість застосування штучних нейронних мереж для вирішення цієї проблеми.

На основі аналізу джерел сформульовано мету та напрям досліджень: встановлення закономірностей перебігу фізико-хімічних процесів очищення рідких відходів від формальдегіду і розробка удосконаленої технології знешкодження ФРВ.

У **другому розділі** описано об'єкти досліджень та аналітичні методики визначення вмісту формальдегіду, гідроген пероксиду та хімічного споживання кисню (ХСК) у водних розчинах, дослідження властивостей каталітичних матеріалів та кінетики окиснення формальдегіду.

Кількісне визначення формальдегіду концентрацією до 0,01 моль/дм³ здійснювали фотометричним методом за реакцією з хромотроповою кислотою, а вищих концентрацій – за сульфідним методом. Визначення ХСК розчинів, що не містять гідроген пероксид, проводили за стандартною арбітражною біхро-матною методикою. Визначення ХСК та концентрації формальдегіду у формальдегідвмісних водних розчинах, що містять гідроген пероксид, здійснювали

за розробленою методикою: нівелювання впливу гідроген пероксиду на результати аналізів досягнуто хімічною нейтралізацією надлишком натрій сульфату (IV).

Порошки каталізаторів виготовляли методом співосадження гідроксидів із суміші манган (II) нітрату та церій (III) нітрату з подальшим прожарюванням та подрібненням осаду. Залежність ступеню осадження від pH визначали методом комплексонометричного титрування та нейтронно-активаційним аналізом. Таблетування каталізаторів здійснювали із застосуванням пуансону із глухими отворами циліндричної форми на гідравлічному пресі. Дослідження окисно-відновних властивостей каталізаторів проведено на установці температурно-програмованого відновлення. Питому площу поверхні та поруватість каталізаторів визначено на аналізаторі питомої поверхні та поруватості Micromeritics ASAP-2000. Зображення просвітлюючої електронної мікроскопії отримано для диспергованого у етиловому спирті та висушеного колоїдного розчину каталізатору на електронному мікроскопі Philips CM200. Структурні характеристики каталізаторів досліджено методом порошкової рентгєнівської дифракції на дифрактометрі ДРОН-3М з монохроматизованим $CuK\alpha$ -випроміненням.

У третьому розділі обґрунтовано вибір компонентів та складу каталізатора окиснення формальдегіду. Встановлено, що каталітична активність зменшується у порядку $EuMnO_3 > CeMnO_3 > PrMnO_3$. Порівняння вартості оксидів європію та церію вказує на доцільність застосування церій манганіту як про-мислового каталізатора.

Раціональне співвідношення складових у змішаному оксиді знайдене шляхом нейромережевої апроксимації експериментальних даних з кінетики каталітичного рідкофазного окиснення формальдегіду та становить $x(Mn)/(x(Mn)+x(Ce)) = 0,77$, де x – мольна частка компоненту.

Результати розрахунків зміни стандартної енергії Гібса процесу окиснення формальдегіду киснем вказують, що повнота його перебігу практично не змінюється у інтервалі значень $pH = 0..7$, у той час як подальше збільшення pH середовища сприяє зростанню виходу карбонат-іонів за реакцією



Додаткове підвищення виходу продуктів реакції можливе за умови виведення карбонат-іонів із реакційного середовища шляхом зв'язування у нерозчинну сполуку, тому запропоновано додавати до реакційної суміші кальцій гідроксид, насичений розчин якого має pH середовища на рівні 11,5-12,5.

Експериментально досліджено вплив концентрації реагентів на кінцевий склад каталізатора та фільтрату. Встановлено, що при збільшенні pH ступінь осадження компонентів зростає (табл. 1), і для найбільш повного співосадження манган (II) та церій (III) гідроксидів значення показника pH не обхідно підтримувати на рівні 11,5. Дослідження впливу температури прожарювання шихти на властивості поверхні каталізатора (рис. 1) показали, що зі збільшенням

Таблиця 1

Залежність ступеня співосадження манган (II) гідроксиду та церій (III) гідроксиду від значення рН маточного розчину

рН	Ступінь співосадження, %	
	Mn ²⁺	Ce ³⁺
10,6	99,81	99,92
11,1	99,91	99,96
11,5	99,94	99,97

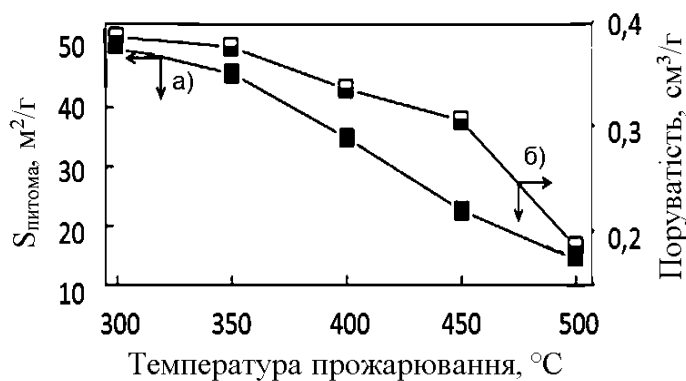


Рисунок 1 – Залежність питомої поверхні (а) та поруватості каталізаторів (б) від температури прожарювання

здійснювали за результатами кінетичних досліджень реакцій диспропорціонування гідроген пероксиду та рідкофазного окиснення формальдегіду.

Кінетику реакції розкладання гідроген пероксиду досліджено за залежністю об'єму кисню від часу. Визначення кінетичних параметрів рідкофазного окиснення формальдегіду у модельних розчинах здійснено за залежністю концентрації формальдегіду та ХСК від часу. Порівняння каталітичної активності непромотованих каталізаторів виявило, що каталізатор складу $x(\text{Mn})/(x(\text{Mn})+x(\text{Ce})) = 0,77$ проявляє найвищу ефективність. Дослідження з підбору раціональної кількості промотора показали, що уведення 0,6 % мас. срібла підвищує каталітичну активність приблизно у 4 рази.

Попередні експерименти з окиснення формальдегіду у початково нейтральному середовищі при додаванні гідроген пероксиду при температурі 60 °C показали, що каталізатор помітно деактивується менш ніж за одну годину, а через дві години зникає можливість ідентифікувати гетерогенні частинки каталізатора в системі. Протягом процесу окиснення середовище швидко набувало кислої реакції, що призводило до вилужування оксидів мангану та церію. Встановлено, що процес окиснення формальдегіду у лужному середовищі перебігає з більшим ступенем перетворення ніж у нейтральному за рахунок утворення реакційноздатних надпероксид-радикалів.

температури від 300 до 450 °C поруваність та питома поверхня каталітичного матеріалу зменшуються практично вдвічі внаслідок явища спікання, тому раціональною температурою прожарювання є 300 °C.

Рентгенофазовий аналіз каталізаторів показав утворення у системі твердих розчинів, у яких іони мангану заміщують іони церію в кристалічній ґратці типу флюориту.

Результати температурно-програмованого відновлення – залежність сигналу детектора теплопровідності від температури – вказують на зміщення піків у область нижчих температур, ніж для складових оксидів, що відповідає синергетичній взаємодії компонентів каталізатора. Вибір каталізатора раціонального складу

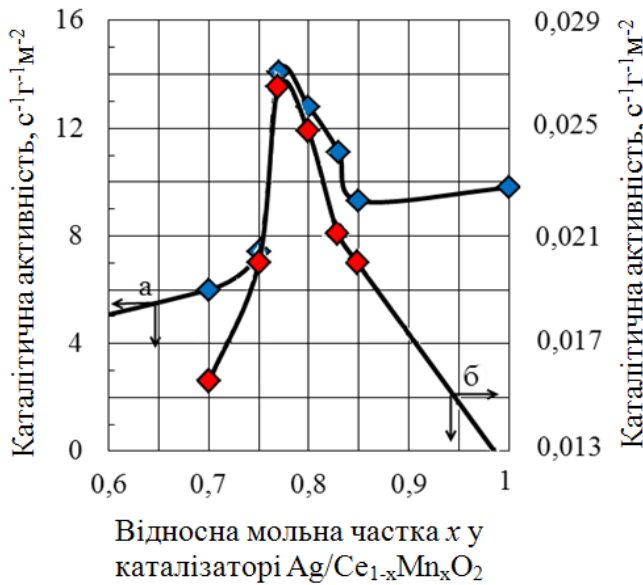


Рисунок 2 – Залежність каталітичної активності від складу катализатора у реакціях диспропорціонування гідроген пероксиду (а) і окиснення формальдегіду (б) у нейтральному середовищі шкодження органічної складової рідких формальдегідвмісних відходів. Подальше нагрівання, з одного боку, сприяє прискоренню реакції за участі CH_2O , а з іншого – призводить до істотного зниження загального ступеня перетворення усіх органічних сполук в дослідному зразку.

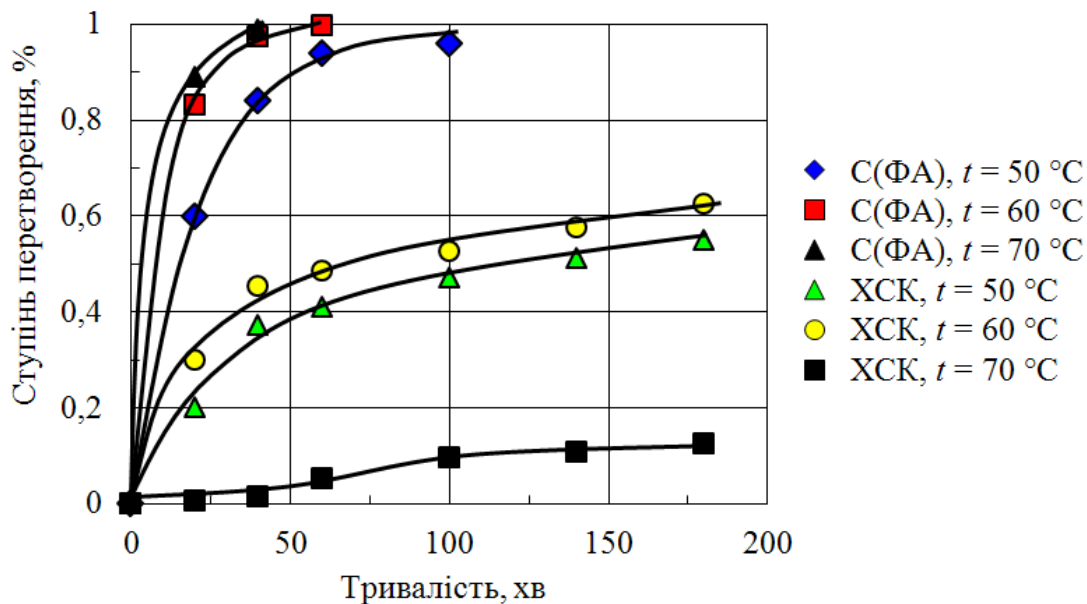
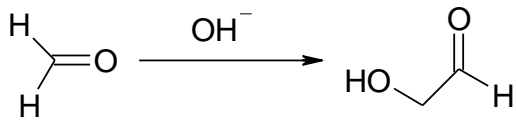


Рисунок 3 – Залежність ступеня перетворення формальдегіду від тривалості процесу окиснення ($pH = 12$)

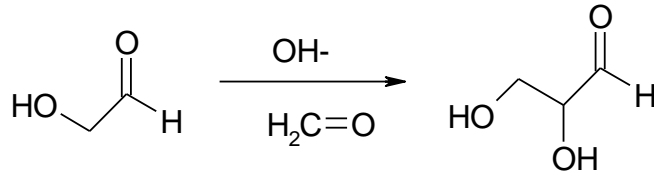
При температурах нижче $50\text{ }^\circ\text{C}$ реакція перебігає повільно та основним продуктом окиснення є форміат-іони. При підвищенні температури вище $70\text{ }^\circ\text{C}$ починає переважати реакція самоконденсації формальдегіду, що проходить у лужному середовищі послідовно через утворення гліколевого альдегіду,

Результати експериментальних досліджень залежності каталітичної активності від складу катализатора (рис. 2) довели, що мангано-церієвий змішанооксидний катализатор промотований сріблом (МЦЗКС) складу $\text{Ag}(0,6\text{ \% мас.})/\text{Ce}_{0,23}\text{Mn}_{0,77}\text{O}_2$ є раціональним для процесу рідкофазного окиснення формальдегіду.

Залежність ступеня перетворення формальдегіду від тривалості процесу окиснення у лужному середовищі (рис. 3) свідчить, що при підвищенні температури до $60\text{ }^\circ\text{C}$ значно підвищується ефективність окиснення формальдегіду та зне-



гліцеринового альдегіду,



ізомеризації альдоз у кетози й подальшої конденсації у вищі кетози.

Встановлено, що ступінь перетворення органічних речовин залежить від тиску лінійно (рис. 4), і при збільшенні тиску до 5 атм складає 92-94 % за 3 години контакту в присутності 0,113 мг H_2O_2 на одиницю ХСК. Таким чином, додавання гідроген пероксиду дозволяє у значній мірі прискорити процес знешкодження рідких відходів та підвищити ступінь каталітичного перетворення усієї органічної складової: кінцеве значення інтегрального показника забрудненості та концентрації формальдегіду є нижчим за гранично допустимі концентрації у водоймах – $\text{ГДК}_{\text{ХСК}} = 30 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ та $\text{ГДК}_{\text{ФЛ}} = 0,25 \text{ мг}/\text{дм}^3$.

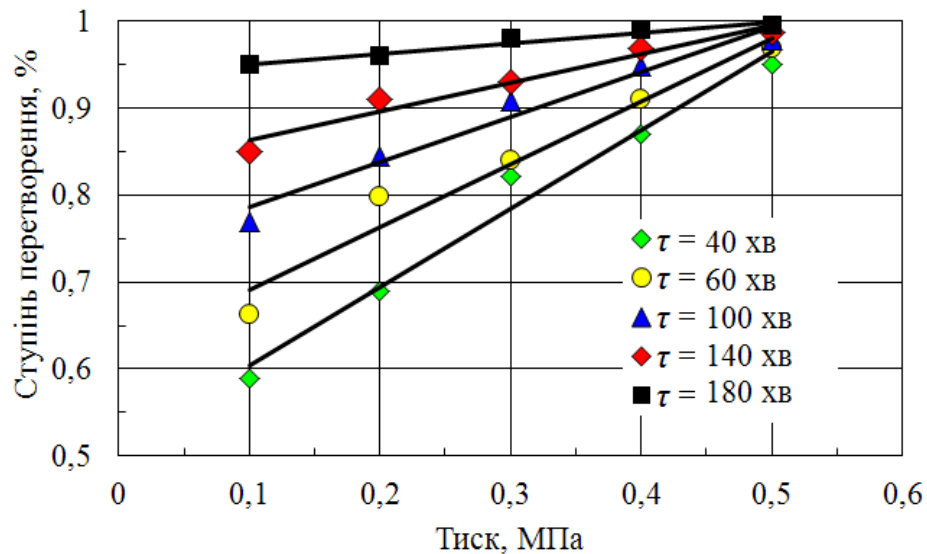


Рисунок 4 – Залежність загального ступеня перетворення органічних речовин від тиску повітря

Експериментально досліджено залежність міцності (рис. 5) і фізичних характеристик таблеток МЦЗКС від тиску їх пресування (табл. 2). Аналіз одержаних даних вказує, що підвищення тиску пресування, з одного боку, призводить до збільшення міцності таблеток каталізатора, а з іншого – до зменшення поруватості, діаметру пор та питомої поверхні.

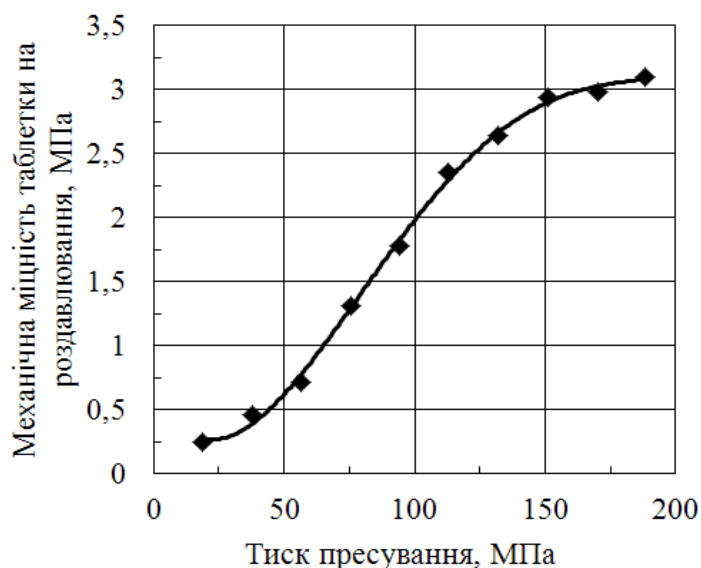


Рисунок 5 – Залежність механічної міцності таблетки від тиску пресування

тврною – 1,31 МПа, питома поверхня – 20,00 м²/г, поруватість – 0,17 д.о. та середній діаметр пор – 19,00 нм.

При цьому, орієнтуючись на вказані показники, застосування тиску більше 80 ÷ 90 МПа є недоцільним, оскільки в такому разі дослідні таблетки матимуть питому поверхню >15 м²/г, що, в свою чергу, негативно впливатиме на їх каталітичну активність.

На основі наведених даних визначено найбільш раціональне значення тиску пресування в інтервалі 75 ÷ 76 МПа, за якого у таблетки МЦЗКС насипна щільність становить 2,80 г/см³, міцність на роздавлювання за

Таблиця 2

Залежність фізичних характеристик таблеток МЦЗКС від тиску їх пресування

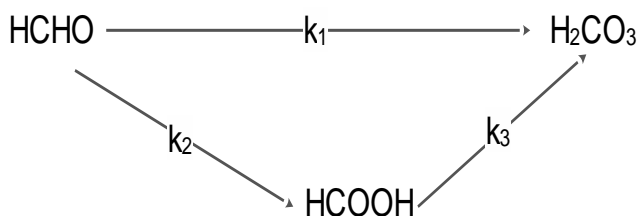
Тиск пресування, МПа	Фізичні характеристики			
	Насипна щільність, г/см ³	Поруватість, д.о.	Середній діаметр пор, нм	Питома поверхня, м ² /г
0	4,15	0,37	41	45
37,7	2,6	0,24	27	29
75,4	2,8	0,17	19	20
113	3,05	0,11	12	13
151	3,15	0,075	8,3	9
188	3,25	0,051	5,6	6

Дослідження механізму процесу рідкофазного окиснення формальдегіду (рис. 6) показало, що інтермедіатом у послідовно-паралельній схемі є метанова кислота.

З аналізу динаміки зменшення загальної концентрації органічних речовин у системі отримано залежність ХСК у момент часу τ у аналітичному виді

$$ХСК(\tau) = 32000C_0^{НСНО} e^{-(k_1+k_2)\tau} + 16000 \frac{C_0^{НСНО} k_2 (e^{-(k_1+k_2)\tau} - e^{-k_3\tau})}{-k_1 - k_2 + k_3}$$

від початкової концентрації формальдегіду НСНО та констант кінетичної моделі k_1 та запропоновано ітераційний алгоритм визначення парціальних констант швидкості її окремих стадій. Обробка експериментальних результатів



за кінетичною моделлю дозволила визначити уявні константи швидкості та енергії активації (табл. 3) елементарних стадій процесу рідкофазного окиснення формальдегіду, значення яких свідчать, що кожна із послідовно-паралельних реакцій перебігає

Рисунок 6 – Кінетична схема КРО формальдегіду

у кінетичному режимі, а сумарний процес лімітовано стадією окиснення метанової кислоти до H_2CO_3 .

Таблиця 3

Константи швидкості та енергії активації кінетичної моделі

Температура ФРВ, T, °C	Уявна константа швидкості хімічної реакції, k , s^{-1}					
	З додаванням $Ca(OH)_2$			З додаванням $Ca(OH)_2$ та H_2O_2		
	k_1	k_2	k_3	k_1	k_2	k_3
50	0,0025	0,051	0,0017	0,0054	0,055	0,00896
60	0,018	0,071	0,0023	0,0064	0,092	0,0101
Уявна енергія активації, E_a , кДж/моль	180	30	35	15	46	11

Додавання гідроген пероксиду переводить процес у дифузійно-кінетичний режим та змінює співвідношення між парціальними константами швидкості. Внаслідок посилення впливу дифузії є доцільним проведення досліджень щодо впливу гідродинамічного режиму на ступінь перетворення формальдегіду (рис. 7).

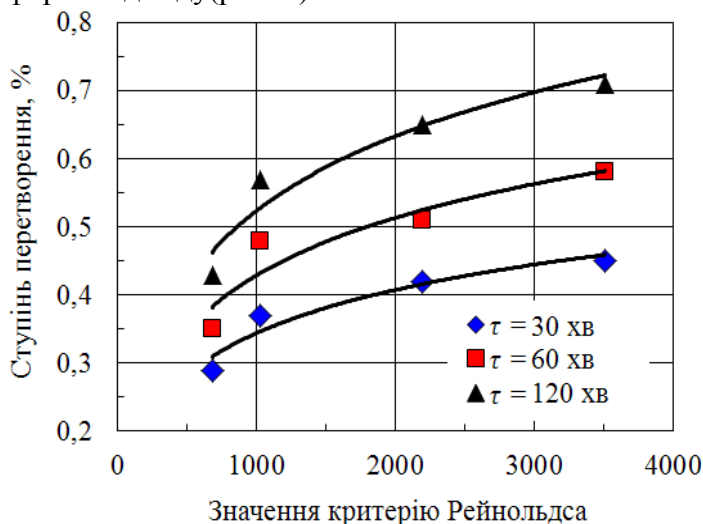


Рисунок 7 – Залежність загального ступеня перетворення органічних речовин від величини критерію Рейнольдса

Підвищення інтенсивності циркуляції потоку ФРВ через каталітичний модуль забезпечує зростання ефективності процесу знешкодження, а підтримання значення критерію Рейнольдса на рівні $2000 \div 2300$ є умовою найбільш раціонального гідродинамічного режиму.

У четвертому розділі наведено принципову технологічну схему знешкодження рідких формальдегідвмісних відходів та техніко-економічне обґрунтування запропонованої технології.

Дослідно-промислові випробовування каталітичного матеріалу здійснювали на пілотній установці (рис. 8).

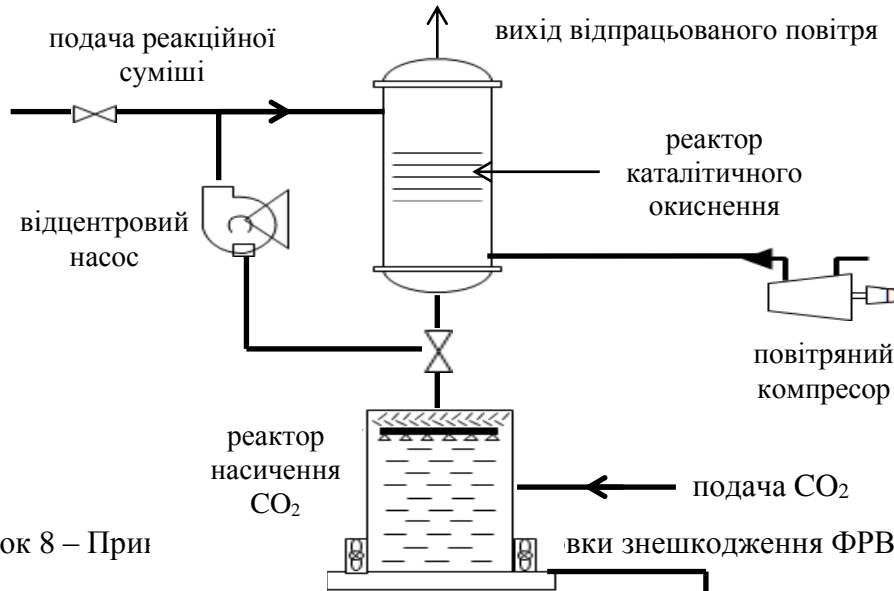


Рисунок 8 – При

Принципова тех
ма знешкодження ФРВ) та наступні операції. Рідкі відходи із відстійника подаються насосом у змішувач, де з вапном (5% мас.) та гідроген пероксидом (до 0,1 % мас.) здійснюється розчинення в баків-дозаторів

Одержана суміш подається у барботажний реактор каталітичного окиснення, що функціонує під тиском 5 атм та за температури 65 °С, де окиснюється киснем повітря, що нагнічується компресором. Циркуляція реакційної суміші через каталітичний модуль здійснюється відцентровим насосом; стиснене повітря нагнічується до реактора окиснення через насадку-розпилювач повітряним компресором протягом трьох годин.

Із реактора каталітичного окиснення суміш надходить протитоком до реактора насичення карбон (IV) оксидом. Утворений осад відділяють на дисковому фільтрі, та відвантажують до шламонакопичувача.

Фільтрат закачують в накопичувальний бак, звідки здійснюється відбір проб для перевірки на відповідність санітарно-екологічним нормам. У разі невідповідності відходи знову перекачуються в реактор окиснення, а у разі відповідності їх можна повернути у водообіговий цикл підприємства для

технологічних потреб цехів чи відправити на додаткову очистку на міські очисні споруди.

Дослідно-промислові випробовування технології знешкодження рідких формальдегідвмісних відходів на ПАТ ХЛФЗ «Червоний Хімік» показали, що експлуатація каталізатору протягом чотирьох місяців за умови обробки $1,5 \text{ м}^3$ рідких відходів із ХСК ≈ 40000 на добу призводить до деактивації у межах 1-2 %. Впровадження розроблених у даній роботі технологічних рішень, а саме застосування стисненого повітря з активацією гідроген пероксидом та ефективного гетерогенного каталізатора дозволили знизити температуру проведення процесу знешкодження відходів з $96 \text{ }^\circ\text{C}$ до $65 \text{ }^\circ\text{C}$, підвищити ступінь знешкодження за формальдегідом з 80 % до 99 %, підвищити знешкодження за інтегральними показниками з 65 % до 94 %.

Розроблена технологія забезпечує знешкодження ФРВ на рівні, що задовольняє умовам скиду у навколишнє середовище (табл. 4) за незначного питомого споживання реагентів на одиницю ХСК на рівні $2,1 \text{ мг/дм}^3$ кальцій гідроксиду та $0,113 \text{ мг/дм}^3$ гідроген пероксиду, дозволяє провести реконструкцію існуючих виробництв на малих площах з дотриманням вимог екологічності та виробничої безпеки.

Таблиця 4

Характеристики ФРВ до та після знешкодження

Характеристика	До знешкодження	Після знешкодження методом альдольної конденсації	Після знешкодження за розробленою технологією
Колір	Білий, каламуть	Темно-коричневий, прозорий	Відсутній, прозорий
<i>pH</i>	5,5 – 6,5	8,5 – 9,5	6,5 – 7,5
Концентрація формальдегіду, мг/дм^3	3000 – 5000	20 – 50	0,05 – 0,2
Кратність розведення до рівня ГДК, разів	6000 – 10000	40 – 100	————
ХСК, $\text{мгO}_2/\text{дм}^3$	38700 – 42400	18780 – 24500	2850 – 3420

Аналіз розрахункових економічних показників впровадження розробленої технології за умови знешкодження ФРВ обсягом 360 т/рік показав, що її впровадження дозволить запобігти викидам формальдегіду із рідкими відходами у навколишнє середовище з приблизним періодом окупності 3,5 роки.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішена науково-практична задача створення технології знешкодження рідких формальдегідвмісних відходів методом каталітичного рідкофазного окиснення на основі комплексу теоретичних та експериментальних досліджень.

1. На основі аналізу термодинамічних та кінетичних закономірностей процесу окиснення формальдегіду визначено інтервал pH від 11,5 до 12,5 та температури від 60 °С до 70 °С, що забезпечують високий ступінь перетворення формальдегіду за рахунок зсуву рівноваги процесу окиснення формальдегіду до карбонат-іонів.

2. За результатами кінетичних досліджень визначено раціональне співвідношення оксидів мангану та церію у каталізаторі, що відповідає брутто-формулі $Se_{0,23}Mn_{0,77}O_2$, та масову частку промотора – 0,6 %. Аналіз залежності ступеня співосадження гідроксидів мангану (IV) та церію (III) показав, що підтримання значення pH близько 11,5 за допомогою аммоній гідроксиду дозволяє досягти ступеня співосадження на рівні 99,94-99,97 %. Залежність питомої поверхні та поруватості каталізаторів від температури прожарювання вказали на раціональну температуру прожарювання 300 °С.

3. Встановлено, що застосування каталітичного матеріалу на основі $Se_{0,23}Mn_{0,77}O_2$ виготовленого методом співосадження гідроксидів мангану (IV) та церію (III) з наступним прожарюванням при температурі 300 °С дозволяє знизити робочу температуру процесу знешкодження ФРВ до 60 ÷ 70 °С, а промотування сріблом – підвищити каталітичну активність приблизно у чотири рази за рахунок зниження енергії активації лімітуючої стадії.

4. Визначено робочу температуру (65 °С), тиск повітря (5 атм) та гідродинамічний режим ($Re = 2000 \div 2300$) процесу знешкодження формальдегідвмісних рідких відходів на таблетованому каталітичному контакті та показано, що додавання гідроген пероксиду у кількості 0,113 мг на одиницю ХСК забезпечує підвищення ступеня перетворення за ХСК до 94 %. Додавання гідроген пероксиду та підвищення тиску повітря дозволяють у значній мірі прискорити процес знешкодження рідких відходів та підвищити ступінь перетворення усієї органічної складової.

5. На підставі визначених кінетичних та технологічних параметрів розроблено принципіві схеми виготовлення контактних мас шляхом таблетування каталізатора під тиском пресування 75 ÷ 76 МПа та технології каталітичного знешкодження рідких формальдегідвмісних відходів шляхом каталітичного рідкофазного окиснення киснем повітря з активацією гідроген пероксидом та вилученням надлишкового вапна в вигляді кальцій карбонату.

6. За результатами дослідно-промислових випробовувань технології знешкодження рідких формальдегідвмісних відходів обсягом 1,5 м³ на добу із ХСК ≈ 40000 на ПАТ ХЛФЗ «Червоний Хімік» встановлено ресурс каталізатору чотири місяці при деактивації 1-2 %. Застосування стисненого повітря із активацією гідроген пероксидом забезпечили зниження температури процесу з 96 до 65 °С, підвищення ступеня перетворення формальдегіду з 80 до 99 %, а за ХСК – з 65 % до 94 %.

7. Результати досліджень впроваджені у промисловість на ПАТ ХЛФЗ «Червоний хімік» та у навчальний процес на кафедрі загальної та неорганічної хімії НТУ «ХПІ».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Альами Д.А.М. Использование искусственных нейронных сетей для разработки катализаторов / Д.А.М. Альами, В.И. Булавин // Интегровані технології та енергозбереження. – Харків : НТУ «ХПІ». – 2011. – № 1. – С. 125–131.

Здобувачем досліджено сучасний стан питання математичного моделювання у гетерогенному каталізі з метою розробки нових каталітично-активних матеріалів.

2. Альами Д.А.М. Формальдегид. Гетерогенный катализ мокрого воздушного окисления в сточных водах / Д.А.М. Альами, В.И. Булавин // Хімічна промисловість України. – Київ : ДІА. – 2011. – № 4. – С. 65–71.

Здобувачем проведено аналіз літературних даних щодо катализаторів процесу рідкофазного окиснення формальдегіду.

3. Альами Д.А.М. Оптимизация состава марганцево-цериевого оксидного катализатора окисления формальдегида в сточных водах / Д.А.М. Альами, В.И. Булавин // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск : ГВУЗ УГХТУ. – 2011. – № 6. – С. 150–154.

Здобувачем проведено нейромережеву оптимізацію складу мангано-церієвого змішанооксидного катализатора окиснення формальдегіду.

4. Альами Д.А.М. Определение ХПК сточных вод, содержащих совместно формальдегид и пероксид водорода / Д.А.М. Альами, В.И. Булавин // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків : НТУ «ХПІ». – 2013. – №47 (1020). – С. 3–14.

Здобувачем запропоновано методіку аналітичного визначення хімічного споживання кисню у складних багатокомпонентних системах, що містять формальдегід сумісно з гідроген пероксидом.

5. Альамі Д.А.М. Технология очистки стічних вод лакофарбових ви-робництв від формальдегіду / Альамі Д.А.М., Булавін В.І., Гуріна Г.І. // Интегровані технології та енергозбереження. – Харків : НТУ «ХПІ». – 2013. – № 3. – С. 33–43.

Здобувачем запропоновано технологію знешкодження рідких формальдегідвмісних відходів, та досліджено її практичне застосування на прикладі лакофарбового виробництва.

6. Alami D. Synthesis and characterization of Ag/Ce_{1-x}Mn_xO_{2-δ} oxidation catalysts / D. Alami, V. Bulavin // Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis. – Semarang : UNDIP. – 2013. – № 8 (1). – P. 83–88.

Здобувачем синтезовано та досліджено фізико-хімічні характеристики мангано-церієвих змішанооксидних катализаторів.

7. Alami D. Environmental applications of rare-earth manganites as catalysts: a comparative study / David Alami // Environmental Engineering Research. – Semarang : UNDIP. – 2013. – № 18 (4). – P. 211–219.

Здобувачем доведено доцільність застосування змішаного оксиду мангану та церію як промислового катализатора у реакціях неселективного окиснення органічних речовин.

8. Альамі Д.А.М.. Оптимізація складу катализатора MnCeO_x з вико-ристанням штучних нейронних мереж / Д.А.М Альамі, В.І. Булавін // Тези

доповідей XIX Міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я», (Харків, 01 – 03 червня 2011 р.). – Харків : НТУ «ХПІ». – 2011. – Том 2. – С. 230.

Здобувачем описано процедуру нейромережевої оптимізації складу мангано-церієвого змішанооксидного каталізатора окиснення формальдегіду.

9. Альамі Д.А.М. Получение и характеристика катализаторов $\text{Ag/Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ / Д.А.М Альамі, В.І. Булавін // Тези доповідей XX Міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я», (Харків, 15 – 17 травня 2012 р.). – Харків: НТУ «ХПІ». – 2012. – Том 2. – С. 240.

Здобувачем описано методіку синтезу та характеризування каталізаторів на основі оксидів Мангану та Церію.

10. Альамі Д.А.М. Комбинированный метод очистки формальдегидсодержащих сточных вод / Д.А.М Альамі, В.І. Булавін // Тези доповідей XXI Міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я», (Харків, 29 – 31 травня 2013 р.). – Харків : НТУ «ХПІ». – 2013. – Том 2. – С. 244.

Здобувачем запропоновано комбінований метод знешкодження рідких формальдегідвмісних відходів, що полягає у поєднанні окиснення та адсорбції.

11. Альамі Д.А.М. Прогнозирование среднего диаметра пузырьков в барботажных реакторах / Д.А.М Альамі, В.І. Булавін // Збірка тез доповідей учасників IV Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, (Київ, 4 – 6 квітня 2012 р.). – Київ : НТУ «ХПІ». – 2012. – Том 1. – С. 291.

Здобувачем описано процедуру нейромережевої апроксимації залежності характеристик тепло- та масопереносу від технологічних параметрів.

12. Альамі Д.А.М. Пероксид водорода как активатор процесса окисления при очистке сточных вод / Д.А.М Альамі, В.І. Булавін // Збірка доповідей XXIII Всеукраїнської наукової конференції аспірантів і студентів «Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів», (Донецьк, 16 – 18 квітня 2013 р.). – Донецьк : ДонНТУ, ДонНУ. – 2013. – Том 2. – С. 83–84.

Здобувачем запропоновано застосування гідроген пероксиду як активатора процесу окиснення формальдегіду киснем повітря.

13. Альамі Д.А.М. Влияние кислотности среды на полноту окисления формальдегида кислородом воздуха в водном растворе / Д.А.М Альамі, В.І. Булавін // Тези доповідей VII Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», (Донецьк, 11 – 14 березня 2013 р.). – Донецьк : Вид-во "Ноулідж", Донецьке відділення. – 2013. – Том 1. – С. 110.

Здобувачем розраховано та графічно представлено залежність повноти реакції окиснення формальдегіду киснем від кислотності водного розчину.

14. Альамі Д.А.М. Метод очистки формальдегидсодержащих сточных вод адсорбцией на карбонате кальция / Д.А.М Альамі, В.І. Булавін // Тези доповідей VI Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів

та молодих вчених "Хімія та сучасні технології", (Дніпропетровськ, 24 – 26 квітня 2013 р.). – Дніпропетровськ : УДХТУ. – 2013. – Том 1. – С. 146–147.

Здобувачем запропоновано застосовувати карбонат кальцію як адсорбент з метою вилучення формальдегіду із рідких відходів.

15. Альамі Д.А.М. Сравнительный анализ перспективных методов обезвреживания сточных вод, содержащих формальдегид / Д.А.М Альамі, В.І. Булавін // Збірка тез доповідей VI Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», (Донецьк, 12 – 15 березня 2012 р.). – Донецьк : ДонНУ. – 2012. – Том 1. – С. 115.

Здобувачем проведено порівняльний аналіз перспективних методів знешкодження рідких формальдегідвмісних відходів.

16. Альамі Д.А.М. Каталітичний спосіб знешкодження промислових формальдегідвмісних стічних вод / Д.А.М Альамі, В.І. Булавін // Збірник тез доповідей Міжнародної науково-технічної конференції молодих учених та студентів «Актуальні задачі сучасних технологій», (Тернопіль, 19 – 20 грудня 2012 р.). – Тернопіль : ТНТУ. – 2012. – Том 1. – С. 4.

Здобувачем запропоновано каталітичний спосіб знешкодження рідких формальдегідвмісних відходів.

17. Альамі Д.А.М. Нейросетевое прогнозирование энтальпии образования смешанных оксидов / Давид Альамі // Матеріали II Міжнародної науково-технічної конференції «Обчислювальний інтелект», (Черкаси, 14 – 17 травня 2013 р.). – Черкаси : Маклаут. – 2013. – Том 1. – С. 137–138.

Здобувачем запропоновано методику напівемпіричної оцінки ентальпії утворення змішаних оксидів з метою прогнозування їх каталітичної активності.

АНОТАЦІЇ

Альамі Д. А. М. Технологія каталітичного знешкодження рідких формальдегідвмісних відходів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2014.

Дисертаційна робота присвячена розробці технології каталітичного знешкодження рідких формальдегідвмісних відходів при використанні процесу рідкофазного окиснення.

Проведено комплекс досліджень з вибору компонентів та підбору оптимального складу каталізатора окиснення формальдегіду. Встановлено, що каталітична активність зменшується у ряді EuMnO_3 – CeMnO_3 – PrMnO_3 . Найбільш прийнятними умовами проведення рідкофазного окиснення формальдегіду є лужне середовище з додаванням пероксиду водню у якості активатора при температурі від 60 °С до 70 °С.

Визначено особливості одержання гетерогенного каталізатора методом осадження його компонентів водним розчином аміаку з подальшим прожарю-

ванням осаду. Розроблено принципову схему виготовлення контактних мас шляхом таблетування каталізатора.

Встановлено діапазон величин технологічних параметрів роботи установки знешкодження формальдегідвмісних рідких відходів (оптимальні концентрації реагентів, температуру, термін контактування, гідродинамічний режим).

Запропоновано принципову технологічну схему знешкодження ФРВ та з'ясовано закономірності цього процесу у дослідно-промислових умовах. Проведено оцінку техніко-економічних показників запропонованої технології.

Ключові слова: знешкодження, технологія, формальдегід, рідкофазне окиснення, рідкі відходи, каталізатор.

Альами Д. А. М. Технология каталитического обезвреживания жидких формальдегидсодержащих отходов. – На правах рукописи.

Диссертация на получение научной степени кандидата технических наук за специальностью 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2014.

Диссертационная работа посвящена разработке технологии каталитического обезвреживания жидких формальдегидсодержащих отходов при использовании процесса жидкофазного окисления.

Проведен комплекс исследований по выбору компонентов и подбору оптимального состава катализатора окисления формальдегида. Установлено, что каталитическая активность уменьшается в ряду EuMnO_3 – CeMnO_3 – PrMnO_3 . Смешанооксидный марганцево-цериевый катализатор, промотированный серебром, рациональное соотношение компонентов в котором найдено методом нейросетевой аппроксимации экспериментальных данных, проявляет высокую активность, что подтверждено собственными кинетическими исследованиями.

Наиболее приемлемыми условиями проведения жидкофазного окисления формальдегида являются щелочная среда с добавлением пероксида водорода в качестве активатора при температуре от 60 °С до 70 °С. При температурах ниже 50 °С превращение протекает медленно и основным продуктом реакции являются формиат-ионы. При повышении температуры выше 70 °С начинает преобладать реакция самоконденсации формальдегида с образованием гексоз. В обоих случаях качество обезвреживания существенно снижается. На основании кинетических исследований установлено, что жидкофазное окисление формальдегида активируется добавлением пероксида водорода вследствие ускорения скорости лимитирующей стадии окисления формиат-ионов.

Определены особенности получения гетерогенного катализатора методом осаждения его компонентов из смеси нитратов марганца и церия водным раствором аммиака с дальнейшим фильтрованием и прокаливанием осадка. Разработана принципиальная схема изготовления контактных масс путем таблетирования катализатора.

Установлен диапазон величин технологических параметров работы установки обезвреживания формальдегидсодержащих жидких отходов (оптималь-

ные концентрации реагентов, температура, время контактирования, гидродинамический режим).

Предложено принципиальную технологическую схему обезвреживания ФРВ и выяснены закономерности этого процесса в опытно-промышленных условиях. Новая технология отличается от широко распространенного метода альдольной конденсации использованием окислителей и катализатора, а также способом извлечения избыточного гидроксида кальция осаждением в виде карбоната. Проведена оценка технико-экономических показателей предложенной технологии.

Ключевые слова: обезвреживание, технология, формальдегид, жидкофазное окисление, жидкие отходы, катализатор.

Alami D. A. M. The technology of liquid formaldehyde-containing waste catalytic treatment. – Manuscript.

Thesis for the scientific degree of candidate of technical sciences in specialty 05.17.01 – technology of inorganic substances. – National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, 2014.

The thesis is devoted to developing the technology of catalytic treatment of liquid formaldehyde waste using wet oxidation technique.

A set of studies on the choice of components and selection of the optimal composition of the oxidation catalyst formaldehyde performed. It is found that the catalytic activity decreases in the series $\text{EuMnO}_3 - \text{CeMnO}_3 - \text{PrMnO}_3$. The most suitable conditions for conducting the liquid phase oxidation of formaldehyde are alkaline medium with the addition of hydrogen peroxide as an activator at a temperature from 60 °C to 70 °C.

The features of the heterogeneous catalyst producing precipitation with the aqueous ammonia method from precursors and further calcining the precipitate are described. A principal scheme of manufacture of industrial catalyst by tableting a catalyst powder.

The range of values of the technological parameters of the installation formaldehyde decontamination liquid waste (optimal concentrations of the reactants, temperature, contact time, the hydrodynamic regime) was established.

Proposed schematic flow diagram of the liquid formaldehyde-containing treatment clarified the process in pilot conditions. An assessment of technical and economic parameters of the proposed technology was performed.

Keywords: treatment, technology, formaldehyde, wet oxidation, liquid waste, catalyst.



Відповідальний за випуск
професор кафедри загальної
технології кераміки, вогнетривів,
скла та емалей НТУ «ХП»
д.т.н., проф. Пітак Я.М.

Підписано до друку 25.04.2014 р. Формат 60x84/16.
Папір офсетний. Друк – різнографія. Гарнітура Times New Roman.
Умовн. друк. арк. 0,9. Наклад 100 прим. Замовлення № 495

Надруковано у копії-центрі «МОДЕЛІСТ»
(ФО-П Миронов М.В., Свідоцтво ВО4№ 022953 від 31.03.1994 р.)
РОЗДІЛ 1 61002, м. Харків, вул. Червонопрапорна, 3 літер Б-1
