

АННОТАЦИЯ

диссертационной работы,
представленной на соискание степени доктора философии (PhD) по
специальности 6D072100 – «Химическая технология органических веществ»

Есбол Шаймардана

**«Исследование и преобразование стойких органических загрязнителей
на основе полихлорбифенилов»**

Общая характеристика работы. Диссертация посвящена изучению и установлению масштаба распространения и количественного содержания полихлорбифенилов (ПХБ), относящихся к стойким органическим загрязнителям (СОЗ) на прилегающих к Усть-Каменгорскому конденсаторному заводу (УККЗ) территориях, а также разработке гетерогенных моно- и биметаллических катализаторов для обезвреживания ПХБ путем каталитического дегидрохлорирования.

Актуальность темы исследования: Стокгольмская конвенция определила некоторые хлорорганические вещества, в том числе полихлорированные бифенилы (ПХБ) как стойкие органические загрязнители (СОЗ) и соответственно они подлежат обязательному процессу детоксикации. 22 мая 2001 года в Стокгольме была подписана Конвенция о стойких органических загрязнителях, в которой ставится задача сократить и полностью прекратить производство, использование, выбросы и хранение имеющихся запасов СОЗ. Стокгольмская Конвенция была ратифицирована Казахстаном 7 июня 2007 года. В рамках данной Конвенции до 2028 года планируется полная дезактивация и утилизация ПХБ в отработанных трансформаторах и конденсаторах. Экоаналитическая программа Стокгольмской Конвенции предполагает проведение мониторинга для оценки уровня загрязнения и распространения СОЗ в результате прямого или косвенного антропогенного воздействия на окружающую среду.

В результате обследования было установлено, что по наличию ПХБ-загрязненных территорий и отработанных ПХБ содержащих оборудования Казахстан занимает второе место (после России) среди стран СНГ. В республике выявлено восемь «горячих» точек, загрязненных ПХБ. В городе Усть-Каменогорск Восточно-Казахстанской области сосредоточено 80% ПХБ-отходов. Накопленные к настоящему времени запасы избыточно производимых галогенсодержащих побочных продуктов и СОЗ нуждаются в экологически безопасной утилизации, что обуславливает необходимость разработки эффективных способов утилизации этих веществ и превращения их в менее опасные соединения. Из-за неоднородности состава ПХБ и разнообразия методов их утилизации чрезвычайно актуальным является выбор, совершенствование уже существующих и разработка новых эффективных и экологически безопасных методов утилизации СОЗ с целью превращения их в полезные продукты. Подбор методов обезвреживания зависит от агрегатного состояния материала, подлежащего утилизации,

концентрации CO₃, технологических и экологических особенностей осуществляемых процессов. Вероятность образования при утилизации CO₃ побочных диоксиноподобных продуктов обуславливает необходимость осуществления жесткого контроля технологического процесса и согласно статье 5 Стокгольмской конвенции нужно обеспечивать использования современных методов обеззараживания.

В современных методах обезвреживания техногенных отходов, содержащих ПХБ, львиную долю занимает каталитические дегидрохлорирование ПХБ из-за возможности использования новых типов катализаторов, полученных с применением наноматериалов и нанотехнологий. Кроме того, восстановительные способы удаления галогена или замены его на водород позволяют регенерировать углеводородную составляющую галогенированных молекул для повторного использования, что отвечает задачам ресурсосбережения, а применение каталитических методов способствует значительному снижению энергозатрат. Наиболее распространенными каталитическими системами, применяемыми для дегидрохлорирования ПХБ, являются палладийсодержащие катализаторы на носителях. Содержания палладия в таких катализаторах достигает до 10%. Поэтому исследования, проводимые по снижению содержания палладия за счет «разбавления» благородного металла другими с низкими стоимостными характеристиками металлами являются актуальными.

Цель работы. Аналитический контроль ПХБ и изучение их распространения в объектах окружающей среды г. Усть-Каменогорска, а также разработка моно- и биметаллических катализаторов, нанесенных на носитель для каталитического дегидрохлорирования ПХБ.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

- Установление оптимального модификатора (соляная, фосфорная, азотная, серная и уксусная кислоты, гидроксид натрия, перекись водорода) коммерческого активированного угля марки «БАУ-А» с целью использования в качестве носителя при получении монометаллических катализаторов на основе Pd, Cu, Ni и биметаллических гетерогенных катализаторов Pd-Cu, Pd-Ni и изучение физико-химических свойств модифицированного активированного угля (AC_m);
- Синтез катализаторов 10Cu/AC_m, 10Ni/AC_m, 5Pd/AC_m, 3Pd-7Cu/AC_m, 3Pd-7Ni/AC_m для восстановительного дегидрохлорирования стойких органических загрязнителей (CO₃) с содержанием металлов (масс., %): Pd – 5%; Cu – 10%; Ni – 10%; Pd-Cu – 3:7% соответственно; Pd-Ni – 3:7% соответственно и изучение их физико-химических свойств;
- Разработка методов синтеза катализаторов 1Cu/AC_m и 3Cu/AC_m с содержанием меди 1% и 3% и исследование их физико-химических свойств;
- Исследование конгенерного состава ПХБ в образцах почв и донных отложений и изучение их ареала распространения в г. Усть-Каменогоорск,

где сосредоточено 80% отходов ПХБ Республики Казахстан, а также извлечение ПХБ из загрязненных образцов;

- Установление оптимального режима преобразования ПХБ и хлорбензола методом каталитического дегидрохлорирования катализаторами $10\text{Cu}/\text{AC}_m$, $10\text{Ni}/\text{AC}_m$, $5\text{Pd}/\text{AC}_m$, $3\text{Pd}-7\text{Cu}/\text{AC}_m$, $3\text{Pd}-7\text{Ni}/\text{AC}_m$ и $1\text{Cu}/\text{AC}_m$, $3\text{Cu}/\text{AC}_m$.

Объект исследования. образцы почв и донных отложений, загрязненных ПХБ; модифицированная соляной кислотой активированный уголь марки БАУ-А; каталитическая активность по отношению ПХБ синтезированных моно- и биметаллических ($10\text{Cu}/\text{AC}_m$, $10\text{Ni}/\text{AC}_m$, $5\text{Pd}/\text{AC}_m$, $3\text{Pd}-7\text{Cu}/\text{AC}_m$, $3\text{Pd}-7\text{Ni}/\text{AC}_m$) катализаторов, метод синтеза и степень конверсии хлорбензола катализаторами $1\text{Cu}/\text{AC}_m$ и $3\text{Cu}/\text{AC}_m$.

Предмет исследования. Дегидрохлорирование ПХБ и хлорбензола с использованием моно- и биметаллических ($10\text{Cu}/\text{AC}_m$, $10\text{Ni}/\text{AC}_m$, $5\text{Pd}/\text{AC}_m$, $3\text{Pd}-7\text{Cu}/\text{AC}_m$, $3\text{Pd}-7\text{Ni}/\text{AC}_m$) катализаторов, нанесенных на модифицированный соляной кислотой активированный уголь марки БАУ-А и катализаторами $1\text{Cu}/\text{AC}_m$ и $3\text{Cu}/\text{AC}_m$, с содержанием металлов 1% и 3% соответственно.

Научно-технический уровень исследований и метрологическое обеспечение научно-исследовательских работ. В процессе выполнения диссертационной работы были использованы классические и современные физико-химические методы исследования. Конгенерный состав ПХБ в пробах почв и донных отложений, состав и структура носителя и синтезированных катализаторов изучены физико-химическими методами на базах лаборатории инженерного профиля Казахского национального исследовательского технического университета имени К.Сатпаева, Школы инженерии и цифровых наук Назарбаев Университета и национальной научной лаборатории коллективного пользования Восточно-Казахстанского университета имени С. Аманжолова.

В частности, были применены следующие методы пробоподготовки и исследования:

- Отбор проб почв был осуществлен согласно ГОСТ-у 28168-89 «Почвы. Отбор проб»;
- Образцы донных отложений были отобраны из реки Иртыш в районе эпицентра локального загрязнения ПХБ (район УККЗ), согласно ГОСТУ 17.1.5.01-80 «Охрана природы. Гидросфера.»;
- Для получения концентратов из твердых матриц была проведена экстракция в аппарате Сокслета «Behr R 104S-SK» (Германия);
- Идентификация ПХБ в экстрактах почв и донных отложений был проведена с использованием газового хроматографа (ГХ/МС) марки Agilent GC 7890A MS 5975C с квадрупольным масс спектрометрическим детектором (ГХ-МСД) (США);
- Оптические характеристики Pd, Cu, Ni и Pd-Cu, Pd-Ni были определены УФ-спектроскопическим методом (Specord 210 plus BU, Германия);

- Структура и морфология катализаторов 10Cu/AC_m, 10Ni/AC_m, 5Pd/AC_m, 3Pd-7Cu/AC_m, 3Pd-7Ni/AC_m и 1Cu/AC_m и 3Cu/AC_m с содержанием меди 1%, 3%, нанесенных на модифицированный носитель AC_m, исследованы на рентгеновском дифрактометре Panalytical X'PERT PRO MRD (Нидерланды) и на высоковакуумном растровом микроскопе с энергодисперсионным анализатором (Auriga Crossbeam 540, Германия);
- Химическая структура катализаторов 10Cu/AC_m, 10Ni/AC_m, 5Pd/AC_m, 3Pd-7Cu/AC_m, 3Pd-7Ni/AC_m и 1Cu/AC_m и 3Cu/AC_m с содержанием меди 1%, 3%, нанесенных на модифицированный носитель AC_m, исследована ИК-Фурье-спектроскопическим на ФТ-801 (Россия);
- Микрофотографии катализаторов 10Cu/AC_m, 10Ni/AC_m, 5Pd/AC_m, 3Pd-7Cu/AC_m, 3Pd-7Ni/AC_m и 1Cu/AC_m и 3Cu/AC_m получены с помощью электронной микроскопии (ПЭМ) JEM 1400 (JEOL, Япония) с цифровой камерой CCD Morada (OLYMPUS);
- Пористость и поверхностные характеристики катализаторов определены методом БЭТ на автоматическом анализаторе газосорбции Nitrogen Porosimeter, Anton Paar, Австрия);
- Продукт, полученный в процессе катализа была идентифицирована на газовом хроматографе (ГХ/МС) марки Agilent GC 7890A MS 5975C с квадрупольным масс спектрометрическим детектором (ГХ-МСД) (США).

Научная новизна полученных экспериментальных результатов:

- Впервые изучен и подобран оптимальный модификатор (соляная, фосфорная, азотная, серная и уксусная кислоты, гидроксид натрия, перекись водорода) для использования активированного угля марки БАУ-А в качестве носителя для получения Pd, Cu и Ni моно- и Pd-Cu, Pd-Ni биметаллических гетерогенных катализаторов, с целью дегидрохлорирования стойких органических загрязнителей на основе ПХБ и изучены физико-химические свойства модифицированного активированного угля;
- Впервые синтезированы катализаторы на носителе AC_m с уменьшенным количеством палладия (масс. %) до 5 % в монометаллических катализаторах и до 3 % в биметаллических катализаторах, «разбавленных» переходными металлами на основе меди и никеля, а также получены монометаллические катализаторы на основе меди и никеля 10Cu/AC_m и 10Ni/AC_m, с содержанием металлов 10% и изучены их физико-химические свойства.
- Разработан метод синтеза монометаллических катализаторов 1Cu/AC_m и 3Cu/AC_m, с содержанием меди 1% и 3%, нанесенные на носитель AC_m,
- Исследован конгенерный состав ПХБ, относящихся к группе стойких органических загрязнителей, в объектах окружающей среды г. Усть-Каменогорска, в частности в образцах почв и донных отложений, и определены ареалы их распространения;

- Определен оптимальный режим каталитического дегидрохлорирования ПХБ с использованием катализаторов $10\text{Cu}/\text{AC}_m$, $10\text{Ni}/\text{AC}_m$, $5\text{Pd}/\text{AC}_m$, $3\text{Pd}-7\text{Cu}/\text{AC}_m$, и $3\text{Pd}-7\text{Ni}/\text{AC}_m$.
- Изучена каталитическая активность монометаллических катализаторов $1\text{Cu}/\text{AC}_m$ и $3\text{Cu}/\text{AC}_m$ в процессе каталитического дегидрохлорирования модельного хлорбензола.

Практическая значимость работы.

Конгенерный состав ПХБ, и ареалы их распространения в районе Усть-Каменогорского конденсаторного завода (УККЗ) и пруда-накопителя УККЗ может послужить дополнительным материалом при прохождении элективных курсов химии, биологии и экологии в средних и высших учебных заведениях, а также при проведении научно-исследовательских работ по мониторингу и обезвреживанию CO_2 специализированными природоохранными организациями.

Работа по выявлению оптимального модификатора активированного угля марки БАУ-А для использования в качестве носителя моно- и биметаллических катализаторов, расширит область теоретических знаний по применению угольных материалов в области катализа. Использование катализаторов на AC_m носителе с уменьшенным количеством палладия (масс. %) до 5 % в монометаллических катализаторах и до 3 % в биметаллических катализаторах, «разбавленных» переходными металлами на основе меди и никеля позволит разработать экономически эффективную зеленую технологию по обезвреживанию CO_2 . Кроме того, установленный оптимальный технологический режим каталитического дегидрохлорирования ПХБ расширяет теоретические знания в области «зеленого» катализа.

Основные положения, выносимые на защиту:

- В пробах почв, расположенных вблизи источников выбросов (территория УККЗ) установлен конгенерный состав ПХБ: 244'-трихлорбифенил (ТХБ), 22'55'-тетрахлорбифенил (тетраХБ); 22'455'-, 23'455'-, 23'44'5'-пентахлорбифенил (ПентаХБ); 22'44'55'-, 22'344'5' - гексахлорбифенил (ГексаХБ) и 22'344'55'-гептахлорбифенил (ГпХБ). Конгенеры ПХБ в донных отложениях ограничивается 244' – ТХБ. Высокая степень загрязнения почв наблюдается в районах пруда-накопителя (УККЗ) и горно-металлургического комплекса, которая соответственно по содержанию конгенеров ПХБ на 2,26 и 4,83 раза и по количеству ТХБ на 3,01 и 1,87 раза выше ПДК. Высокая уровень загрязнения донных отложениях установлена на территории УККЗ и превышает ПДК в 3 раза. Полнота извлечения ПХБ из загрязненных объектов достигается максимальной величины при применении в качестве экстрагента смеси ДМСО и гексана в соотношении 1:4.
- Оптимальным модификатором активированного угля БАУ-А из числа применяемых реагентов (соляная, фосфорная, азотная, серная и уксусная кислоты, гидроксид натрия, перекись водорода) выступает концентрированная соляная кислота, которая приводит к растворению минеральных составляющих из Ca, Mg, Na и K, а также повышению

адсорбционной емкости и полярности, способствующий в свою очередь увеличению кислородных функциональных групп, в частности карбоксильной группы. При модификации активированного угля соляной кислотой (AC_m) изменяется площадь поверхности носителя, объем микропор и мезопор, и происходит взаимодействие HCl с поверхностными группами AC_m .

- Оптимальное содержание металлов в гетерогенных катализаторах по преобразованию стойких органических загрязнителей на основе ПХБ методом каталитического дегидрохлорирования составляет: для монометаллических Pd - 5%; Cu – 10%; Ni – 10%; для биметаллических Pd-Cu – 3:7% соответственно; Pd-Ni – 3:7% соответственно. Связь между Pd, Cu, Ni и Pd-Cu, Pd-Ni и модифицированным активированным углем (AC_m) возникает через карбоксильную функциональную группу в AC_m . Использование метанола при гидродегидрохлорировании ПХБ катализаторами $5Pd/AC_m$, $10Cu/AC_m$, $10Ni/AC_m$, $3Pd-7Cu/AC_m$ и $3Pd-7Ni/AC_m$ позволяет снизить температуру процесса конверсии в два раза, провести процесс дегидрохлорирования без использования высокого давления и уменьшить количество используемого катализатора в два раза. При этом степень превращения ПХБ в бифенил увеличивается на 1,02-20 единиц.
- Разработан метод синтеза катализаторов $1Cu/AC_m$ и $3Cu/AC_m$, где $3Cu/AC_m$ является эффективным катализатором в каталитическом дегидрохлорировании хлорбензола в бензол, конверсия которого равна 94,46%.

Связь работы с научно-исследовательскими программами.

Диссертационная работа выполнена в лаборатории инженерного профиля Казахского национального исследовательского технического университета имени К.И. Сатпаева в рамках программно-целевого финансирования № BR05236302 «Научно-техническое обоснование инноваций химического кластера в области создания новых материалов и технологий для повышения эффективности и экологической устойчивости промышленного производства» на 2018-2020 годы

Публикации.

По результатам исследования опубликованы 8 работ, из них 1 статья в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе данных Scopus и Web of Science, 3 статьи в журналах, рекомендованных КОКШВО МН и ВО РК и 4 статей в материалах республиканских и международных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения и списка использованной литературы. Диссертация состоит из 121 страниц, 24 таблиц, 90 рисунков. Библиография содержит 171 источников.