

На правах рукописи



**ФИЛАТОВ**  
**Владимир Юрьевич**

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ УТИЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ  
ПРОИЗВОДСТВА ФТОРОПЛАСТА Ф-4Д  
МЕТОДАМИ ИСЧЕРПЫВАЮЩЕГО ФТОРИРОВАНИЯ И  
ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ В СРЕДЕ ВОДЯНОГО ПАРА**

Специальность 03.02.08 – Экология (химические науки)

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Нижний Новгород**  
**2013**

Работа выполнена на кафедрах технологии переработки эластомеров и технологии защиты биосферы Вятского государственного университета

Научный  
руководитель:

**Хитрин Сергей Владимирович**  
доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой технологии защиты биосферы  
Вятского государственного университета

Официальные  
оппоненты:

**Мельникова Нина Борисовна**  
доктор химических наук, профессор, заведующая  
кафедрой фармацевтической химии и фармакогнозии  
Нижегородской государственной медицинской  
академии

**Баскин Захар Лейзерович**

доктор технических наук, профессор кафедры химии  
Вятского государственного гуманитарного  
университета

Ведущая организация:

**Российский химико-технологический университет  
им. Д.И.Менделеева, г. Москва**

Защита состоится «25» декабря 2013 г. в 13:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.12 Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д.23, корп. 1, биологический факультет.

E-mail: dis212.166.12@gmail.com

факс: (831) 462-30-85

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского, с авторефератом - в сети Интернет на сайте Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского по адресу: <http://www.unn.ru>, на сайте ВАК России – <http://vak2.ed.gov.ru/catalogue>.

Автореферат диссертации разослан «22» ноября 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат биологических наук



М.С. Снегирева

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Снижение негативного воздействия на окружающую среду отходов промышленного производства в целях обеспечения экологической безопасности является важнейшей практической задачей экологии, требующей неотложного решения («Экологическая доктрина РФ», 2002, Государственная программа РФ «Охрана окружающей среды на 2012-2020 годы», 2012).

В последние годы привлекают внимание проблемы воздействия на окружающую среду отходов фторсодержащих полимеров. Ввиду того, что в природных условиях отходы фторполимеров не подвержены быстрой деструкции и содержат вредные вещества, их попадание в окружающую среду приводит к ее длительному загрязнению (SAICM, 2011).

Усугубляет проблему загрязнения фторполимерами и то, что конечными продуктами их распада могут быть перфторкислоты, стойкость которых в окружающей среде, токсичность и способность к биоаккумуляции дают основания для беспокойства за окружающую среду и здоровье человека (UNEP, 2011). В то же время рост производства фторполимеров составляет 3-4% в год (по новым продуктам – до 10%), что обусловлено их уникальными свойствами и широким применением в современной технике. Увеличение производства фторполимеров приводит к возрастающему образованию и накоплению отходов их получения, переработки и эксплуатации (Филатов, 2013).

Использование отходов фторопластов для обеспечения экологической безопасности, получения востребованных промышленностью материалов актуально и с экологической и с экономической точек зрения, так как большинство поли- и перфторированных соединений относятся к дорогостоящим остродефицитным материалам, используемых в авиации, космонавтике, атомной энергетике, химической, электротехнической и других высокотехнологичных отраслях промышленности (Бузник, 2008; Кондрашов, 2008; Девятерикова, 2009).

**Цель работы.** Оценка воздействия отходов производства фторопласта Ф-4Д на окружающую среду и минимизация их негативного влияния путем разработки и внедрения в практику эффективных способов утилизации методами исчерпывающего фторирования и термодеструкции в среде водяного пара.

### **Задачи исследования:**

- 1) изучение состава и физико-химических свойств парафино-фторопластовых отходов (ПФО) производства фторопласта Ф-4Д;
- 2) проведение биотестирования ПФО с использованием в качестве тест-организмов дафний *Dafnia magna Straus*, цериодафний *Ceriodaphnia affinis Lilljeborg*, водорослей *Scenedesmus quadricauda*;
- 3) исследование влияния ПФО на развитие и рост высших растений - ячменя сорта Эльф и подсолнечника масленичного;
- 4) проведение мониторинга и оценка воздействия, оказываемого на природные водные объекты и почву при размещении ПФО;

5) изучение способа переработки вторичных парафинов, выделенных из ПФО, методом исчерпывающего фторирования трифторидом кобальта;

6) изучение способа переработки отходов политетрафторэтилена (ПТФЭ) термодеструкцией в среде водяного пара;

7) исследование возможностей использования фторуглеродов и тонкодисперсного фторопласта, полученных переработкой ПФО, в целях улучшения антифрикционных, противозадирных, нагрузочных и противоизносных свойств эластомерных материалов и смазок для автомобильной, химической, атомной промышленности, машиностроения.

**Научная новизна.** Разработан метод разделения ПФО на парафин и ПТФЭ обработкой маточным раствором Ф-4Д при 95-100°C. Предложен способ утилизации выделенных вторичных парафинов исчерпывающим фторированием под воздействием трифторида кобальта с получением фторуглеродов, а также способ утилизации отходов фторопласта термодеструкцией в среде водяного пара с получением тонкодисперсного фторопласта (ТФ) с размером частиц 0,5-1,5 мкм и фторолефинов. Исследован состав и свойства полученных продуктов для их последующего квалифицированного использования.

Проведен мониторинг реки Елховка, расположенной в районе крупнейшего в России и Европе производителя фторполимеров Кирово-Чепецкого химического комбината (КЧХК). Показано влияние отходов производства фторполимеров на загрязнение поверхностных водных объектов и подземных вод фторированными поверхностно-активными веществами (ФПАВ). Установлена преимущественная роль влияния диффузного привноса с грунтовыми водами на загрязнение речной воды фторированными ПАВ.

**Практическая значимость.** Впервые систематически исследованы физико-химические свойства ПФО производства Ф-4Д, определены их токсикологические и санитарно-гигиенические характеристики.

На основе продуктов фторирования вторичного парафина разработаны консистентные смазки с температурами плавления от 80°C до 180°C, способные работать в агрессивных средах и температурах до 450°C, нашедшие применение в производствах фтора, гексафторида урана, фторполимеров, спортивных лыжных мазей.

Установлена эффективность введения продуктов переработки ПФО в резиновые смеси с целью повышения износостойкости, термостойкости, улучшения антифрикционных свойств резин для применения в автомобильной и химической промышленности.

Создана опытно-промышленная установка по переработке отходов ПТФЭ на базе Кирово-Чепецкого химического комбината. Получаемый на установке ТФ нашел применение в качестве эффективного компонента смазывающих композиций для машиностроения. Внедрена утилизация газообразных фторолефинов в качестве сырья в производстве фторполимеров Кирово-Чепецкого химического комбината.

Разработаны и внедрены мероприятия по прекращению сброса сточных вод производства фторопласта Ф-4Д в р. Елховку, снижению объема размещения ПФО. Размер предотвращенного экологического ущерба от прекращения захоронения и снижения негативного влияния на окружающую природную среду отходов получения Ф-4Д, среднегодовое количество которых за период 2005-2012 г.г. составило 290 тонн, составил около 5 млн. руб./год без учета практической выгоды от реализации продуктов утилизации.

**Положения, выносимые на защиту**

1. Результаты исследования экологической опасности отходов производства фторопласта Ф-4Д и оценка их влияния на окружающую среду.

2. Способ переработки вторичного парафина, выделенного из отходов производства Ф-4Д, путем исчерпывающего фторирования трифторидом кобальта с получением фторуглеродов.

3. Способ утилизации вторичного ПТФЭ термической деструкцией в условиях воздействия перегретого водяного пара с получением тонкодисперсного фторопласта и фторолефинов.

4. Результаты изучения использования фторуглеродов и ТФ, полученных переработкой отходов производства фторопласта Ф-4Д, в качестве добавок в эластомерные смеси и смазки.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 197 листах машинописного текста, содержит 77 таблиц, 84 рисунка, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, выводов, библиографического списка, включающего 166 наименований, и приложений.

**Личный вклад автора.** Автор непосредственно участвовал во всех этапах проведения работы, включая постановку цели, задач исследования, отбор проб исследуемых материалов из природных объектов, планирование и выполнение экспериментов по утилизации отходов, интерпретацию полученных результатов и формулировку выводов. Подготовка материалов для публикаций проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

**Апробация работы.** Результаты работы доложены и обсуждались на Международной НПК «Производство-Технология-Экология» (Москва, 2005, 2006), Всероссийской НТК «Наука-Производство-Технология-Экология» (Киров, 2002-2005), на НК молодых ученых «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (Казань, 2003), Международной НТК «Наукоемкие химические технологии» (Волгоград, 2004), Международной конференции молодых ученых «Успехи химии и химической технологии» (Москва, 2004), Международной НПК «Полимер-2005» (Ярославль, 2005), Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007), Всероссийской НТК «Общество-Наука-Инновации» (Киров, 2010), Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2012), Международной НТК «European Science and Technology» (Висбаден, 2012).

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 3 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендуемых перечнем ВАК РФ, и 20 тезисов докладов на научно-технических конференциях и съездах. Подана 1 заявка на патент.

**Связь темы диссертации с плановыми исследованиями.** Представленная работа выполнена в рамках проведения НИР по государственному контракту Вятского государственного университета с Министерством образования и науки РФ № 14.740.11.0420 «Переработка отходов получения фторполимеров» по ФПЦ «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

**Благодарности.** Выражаю свою глубокую признательность научному руководителю д.х.н. С.В. Хитрину за постоянную поддержку и координацию проводимых исследований. Особо благодарю доцента кафедры технологии защиты биосферы ВятГУ к.т.н. С.Л. Фукс за предоставление возможности работы с материалом, ценные рекомендации, высказанные при обсуждении полученных результатов, содействие при решении многих научных и технических вопросов.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **Глава 1. Обзор литературы. Современные представления об отходах фторполимеров, как экологическом факторе негативного воздействия на окружающую среду**

В главе, на основе анализа литературных источников, изучены проблемы, связанные с образованием и воздействием отходов фторполимеров на окружающую среду и здоровье человека. Приведен ретроспективный обзор периодической и патентной литературы по переработке отходов фторопластов в востребованные продукты, обладающие комплексом специфических свойств (Паншин, 1978; Пугачев, 1987; Уминский, 1999; Девятерикова и др., 2004; Сеземин, 2005; Фукс и др., 2007, Хитрин и др., 2012).

Особое внимание уделено экологической обстановке в районе г. Кирово-Чепецка Кировской области (Колчанов, 1996; Мусихина, 2010; Ашихмина, 2012).

Анализ литературного материала позволил сформулировать цели и задачи диссертационной работы.

### **Глава 2. Объекты и методы исследований**

#### **2.1. Объекты исследований**

Объектами исследования являются парафино-фторопластовые отходы производства фторопласта Ф-4Д, которые образуются в наибольшем количестве, не утилизируются и представляют опасность для окружающей среды.

Влияние ПФО на окружающую среду исследовано на примере малой реки Кировской области Елховки. Река Елховка является притоком второго порядка р. Вятка, протекает в пределах черты г. Кирово-Чепецка и пересекает площадку КЧХК. На расстоянии 19 км ниже по течению от района размещения ПФО расположен питьевой водозабор 500-тысячного областного центра г. Кирова. В р. Елховку поступают промышленные, поверхностные и грунтовые воды из производств и с

территории КЧХК, включая сточные воды производства фторопласта Ф-4Д и загрязненные подземные воды из района размещения отходов.

Материалами для исследований служили образцы воды р. Елховка, сточных вод КЧХК, грунтовых вод района захоронения отходов фторопласта, находящегося в пределах водосборного бассейна реки, а также ПФО производства Ф-4Д и продукты их переработки.

Отбор проб воды осуществляли в течение 2005-2012 годов. Фоновый и контрольный створы р. Елховка и выпуск сточных вод КЧХК обследовались не реже 2 раз в месяц по 27 показателям качества и токсичности на 2 тест-объектах. Отбор и исследование проб грунтовых вод выполнялись 2 раза в год. Общее количество проб воды за период мониторинга составило около 600 образцов. Проб отходов и продуктов их переработки за период 2001-2012 гг. отобрано более 200 образцов.

Объем проведенных исследований по физико-химическому анализу и биотестированию составил по воде более 12000 анализов, отходам производства фторопласта Ф-4Д и продуктам их переработки – около 3700.

## **2.2. Методы исследований и биологического тестирования**

Отбор проб воды проводился согласно ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», ПНД Ф 12.15.1-08 «Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод». При отборе проб отходов использовалась ПНД Ф 12.4.2.1-99 «Отходы минерального происхождения. Рекомендации по отбору и подготовке проб». Отбор проб почвы при проведении полевого опыта по захоронению отходов осуществлялся по ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3.2-03 «Отбор проб почв, грунтов...».

Показатели качества воды определялись по методам, предусмотренным Федеральным перечнем методик выполнения измерений, допущенных к применению при выполнении работ в области мониторинга загрязнения окружающей среды и методикам, аттестованным организациями, аккредитованными на данный вид деятельности (ФГУП «УНИИМ», ОАО НПО «ХИМАВТОМАТИКА», ФГУП «ОРГМИН», ОАО «Центрохимсерт»).

Для исследования состава ПФО производства фторопласта Ф-4Д применены методы газовой хромато-масс-спектрометрии, проводимой на приборах Hewlett Packard Fisons Instruments MD 800, Hewlett Packard MD 800 Fisons GC 8000 или SHIMADZU с масс-селективным детектором и встроенной персональной ЭВМ для идентификации веществ по электронным библиотекам масс-спектров известных соединений, ИК-спектрометрии (спектрофотометр «Specord-80 M» с количественной обработкой на встроенном интеграторе и ИК-Фурье спектрометре Scimitor FTS-2000 с обзорным спектром 4000-400 см<sup>-1</sup>).

Использовались методы дифференциально-термического анализа, проводимого на термографическом анализаторе DTG-60, дифференциально-сканирующей калориметрии, проводимой с применением дифференциального сканирующего калориметра DSC-60, ядерно-магнитного резонанса ЯМР при помощи

анализатора «Спин-Трек» и сканирующей электронной микроскопии (электронный микроскоп JSM-6390).

Токсичные свойства ПФО определялись при помощи методов биотестирования. Для определения хронической и острой токсичности вод и водных вытяжек отходов применяли тесты по смертности и изменению плодовитости цериодафний (ФР.1.39.2007.03221), дафний (ФР.1.39.2007.03222), изменению флуоресценции хлорофилла и численности клеток водорослей (ФР.1.39.2007.03223).

Оценка опасности ПФО по фитотоксическому действию проведена методом на проращивание семян в соответствии с МР 2.1.7.2297-07. В качестве индикаторов токсичности использованы семена ячменя и подсолнечника масленичного.

Для статистической обработки результатов исследований использовались стандартные методы. Расчеты выполнялись с применением пакета Microsoft Office Excel 2010.

### **Глава 3. Экологическая оценка парафино-фторопластовых отходов и мониторинг их влияния на окружающую среду**

ПФО производства фторопласта Ф-4Д образуются в процессе полимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) в водной среде в присутствии инициатора полимеризации, парафина, фторорганических ПАВ. Несмотря на значительные усилия в области совершенствования технологии получения фторопласта Ф-4Д количество отходов, образующихся при его производстве, достигает 400 т/год, имея тенденцию роста.

Утилизация отходов затрудняется непостоянством их состава. Так, отход, удаляемый из верхней части реактора после окончания процесса полимеризации, содержит до 78% парафина и до 19% ПТФЭ, а счистки с внутренних поверхностей и мешалки реактора 87% ПТФЭ и до 9% парафина. В состав отходов входит также от 5% до 10% маточного раствора.

Наличие примесей парафина, фторсодержащих ПАВ и маточного раствора, входящих в состав отходов Ф-4Д, обуславливает низкие качественные показатели получаемых из отходов фторопласта изделий за счет снижения прочности при разрыве (на 50-70%), уменьшения термостабильности, пластичности, что препятствует утилизации этих отходов традиционными способами (экструзия, каландрирование).

ПФО производства фторопласта Ф-4Д относятся к опасным для окружающей среды (3 класс), что подтверждено биотестированием водных вытяжек из отходов, проведенным с использованием дафний (*Daphnia magna Straus*), цериодафний (*Ceriodaphnia affinis Lilljeborg*) и водорослей (*Scenedesmus quadricauda*) (табл. 1).

Оценка ПФО по степени воздействия на среду обитания и здоровье человека расчетным методом, выполненная согласно СП 2.1.7.1386-03 «Санитарные правила по определению класса опасности токсичных отходов производства и потребления», позволяет отнести их к отходам 2 класса опасности (суммарный индекс опасности  $K=1818,8$ ).

Исследованиями установлено, что воздействие водной вытяжки ПФО приводит к накоплению фтора в растениях (рис. 1).



## Результаты определения токсичности водной вытяжки ПФО

Тест-объект	Кратность разбавления водной вытяжки	Гибель <i>Daphnia magna</i> Straus, %		Подавление флуоресценции хлорофилла <i>Scenedesmus quadricauda</i> , %		Оценка тестируемой пробы
		Норматив	В пробе	Норматив	В пробе	
<i>Daphnia magna</i> Straus	Без разбавления	<10	100	<20	---	Оказывает острое токсическое действие
<i>Scenedesmus quadricauda</i>			---		86 ± 17	
<i>Daphnia magna</i> Straus	100	<10	67 ± 27	<20	---	Оказывает острое токсическое действие
<i>Scenedesmus quadricauda</i>			---		43 ± 9	
<i>Daphnia magna</i> Straus	1000	<10	0	<20	---	Не оказывает токсическое действие
<i>Scenedesmus quadricauda</i>			---		5,4 ± 1	

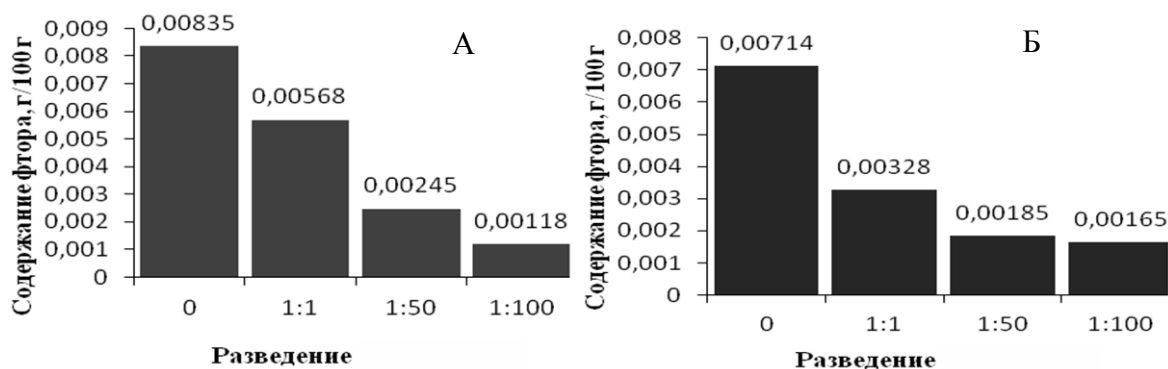


Рис. 1. Содержание фтор-ионов в корнях (а) и проростках (б) ячменя сорта Эльф в зависимости от разведения водной вытяжки отходов.

Мониторинг всхожести и роста растений в почве, загрязненной компонентами ПФО, выявил существенное торможение развития растений, как в корневой, так и в наземной части. Экологическая опасность отходов обусловлена наличием в их составе химических веществ, используемых и образующихся в процессе эмульсионной полимеризации ТФЭ (фторорганических ПАВ на основе перфторированных кислот, полифторированных, а также кислородсодержащих примесей и олигомеров ПТФЭ).

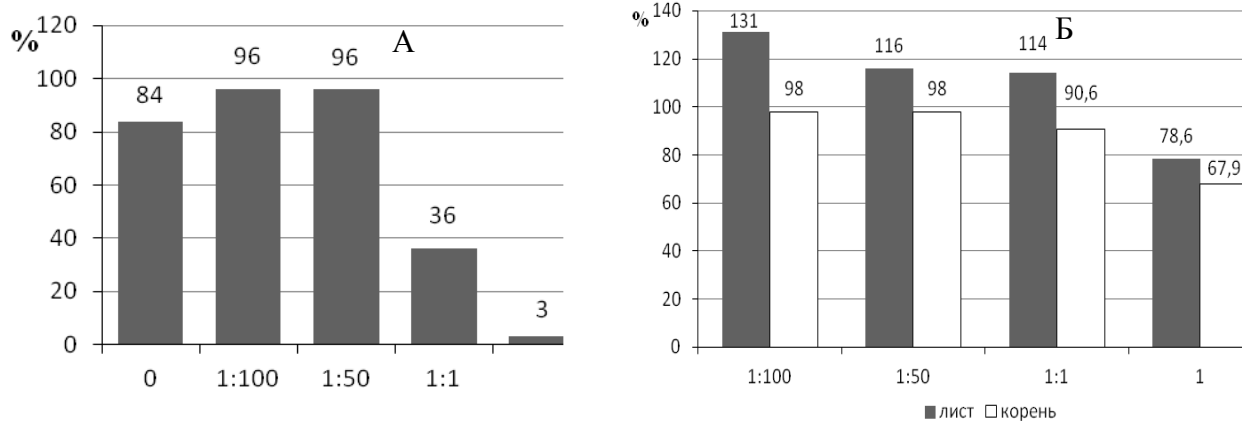


Рис. 2. Влияние водной вытяжки ПФО на энергию прорастания семян (А) и линейный рост листьев и корней (Б) ячменя сорта Эльф в зависимости от разведения.

Исследование состава парафина, выделенного из ПФО, методом хромато-масс-спектрометрии, показало наличие во вторичном парафине полифторированных соединений (время выхода 2,101-7,500 мин) при преимущественном содержании предельных углеводов, в основном нормального строения.

Результаты ИК-спектрометрического анализа также подтверждают изменение состава парафина после использования в синтезе Ф-4Д. На ИК-спектрах отходов парафина имеются полосы поглощения, соответствующие колебаниям групп  $CF_2$  и  $CF_3$  ПТФЭ, поли- и перфторпроизводных (в области 1210, 980  $cm^{-1}$ ), а также карбоксильных и карбонильных групп (в области 3600, 1700, 1780  $cm^{-1}$ ).

Следует отметить установленную в ходе работ очень высокую адсорбционную способность ПФО по отношению к ФПАВ (табл. 2).

Таблица 2

Содержание фторорганических ПАВ в ПФО и в водной вытяжке (рН= 3,8; t=20°C)

Отход	Содержание ФПАВ	
	В отходе, мг/кг	В водной вытяжке, мг/дм <sup>3</sup>
Из верхней части реактора	1130±181	206±33
Счистки со стенок и мешалки реактора	3518±563	1125±180

Утилизация или захоронение являются завершающей стадией обращения с отходами производства фторопласта. Содержащиеся в отходах перфторкарбоновые кислоты, являясь высокоэффективными ПАВ, проявляют значительную способность к миграции в природной среде.

Для выяснения степени экологической опасности для природной среды при депонировании в открытый грунт, ПФО производства фторопласта Ф-4Д были захоронены в полевых условиях в Кирово-Чепецком районе.

Анализ полученных результатов показывает, что за 360 дней из ПФО в почву переходит около 40% ФПАВ, при этом степень опасности самих отходов существенно снижается. Значительное повышение концентраций ФПАВ в верхнем

почвенном горизонте (до 600 мг/кг) отмечалось уже через полгода. В почвенном профиле наблюдается выраженная вертикальная миграция загрязнения.

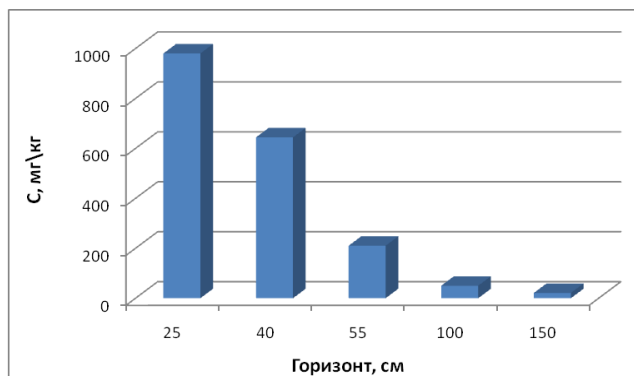


Рис. 3 Миграция ФПАВ из ПФО по профилю почвы (период с июня 2011 г. по июнь 2012 г.). С – концентрация ФПАВ в почве, мг/кг

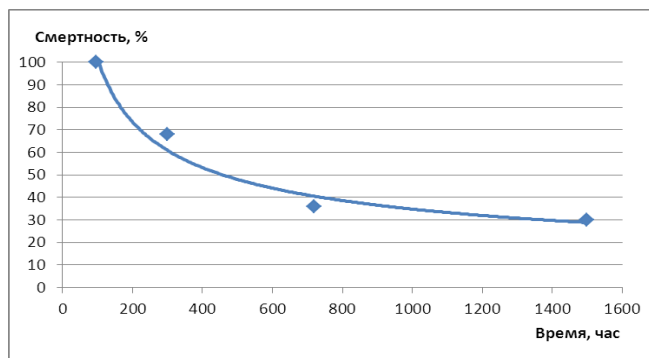


Рис. 4. Зависимость смертности *Daphnia magna Straus* от времени выдержки ПФО. Тестируемые пробы - водные вытяжки из отходов, разбавление дистиллированной водой - 1:100.

Показатель загрязнения почвы ( $Z_c$ ), рассчитанный согласно Методическим указаниям 2.1.7.730-99 «Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест» для ФПАВ за 360 дней составил  $Z_c=980$ , что соответствует чрезвычайно опасному загрязнению ( $Z_c > 128$ ).

В целом можно констатировать, что в условиях размещения ПФО на открытых площадках происходит миграция депонированных в отходах ФПАВ, что приводит к сверхнормативному загрязнению почв и подземных вод.

Негативное воздействие, оказываемое при размещении ПФО на подземные воды и природные водные объекты, подтверждено результатами мониторинга реки Елховка, проведенного в 2005-2012 гг. с участием лабораторий КЧХК (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.511897), ФБУ «ЦЛАТИ по Кировской области» (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.512108) и кафедры технологии защиты биосферы ВятГУ.

Нашими многолетними натурными наблюдениями установлено, что основным источником поступления ФПАВ в р. Елховку является диффузный привнос с загрязненными подземными водами, доля которого составляет около 60% (таблица 3).

Таблица 3

Среднегодовые показатели сброса ФПАВ с производственными сточными водами КЧХК и через створы реки за 2005-2012 гг.

Сброс ФПАВ со сточными водами, т/год	Сброс ФПАВ через створ реки в районе размещения отходов, т/год	Сброс ФПАВ через створ в устье реки, т/год	Доля привноса с диффузным стоком, %	Естественное самоочищение, %
0,59	1,50	1,32	60,7	11,7

Процессы естественного самоочищения от ФПАВ в условиях малой реки с недостаточным разбавлением загрязненных вод и в холодной климатической зоне протекают относительно медленно, самоочищение р. Елховки не превышает 12-15%.

По данным мониторинга качества воды р. Елховка в створе, расположенном в районе размещения отходов, наблюдается повышение содержания ФПАВ, значений интегральных показателей ХПК и токсичности, присутствуют микрочастицы ПТФЭ (таблица 4).

Таблица 4

Среднегодовые показатели качества воды р. Елховка в зоне влияния района размещения отходов производства Ф-4Д за период 2005-2012 гг.

Показатель	Норматив-ное значение показателя	Фон реки Елховка	Сточные воды КЧХК	Воды реки Елховка в районе размещения отходов	Грунтовые воды в районе размещения отходов
ФПАВ, мг/дм <sup>3</sup>	ПДК <sub>рх</sub> =0,1	0	0,02±0,007	0,05±0,018	0,28±0,056
ХПК, мг/дм <sup>3</sup>	ПДК <sub>рх</sub> =30	5,4±1,35	12±3	26±6,5	175±43,4
Ртуть, мг/дм <sup>3</sup>	ПДК <sub>рх</sub> =0,000 01	0	0,0003±0,0001	0,0005±0,00017	0,0044±0,001 3
Токсичность воды по смертности и изменению плодовитости <i>Ceriodaphnia affinis</i>	Не оказывает токсического действия*	t <sub>д</sub> = 0,23 Смертность: 0% Вода не оказывает хронического токсического действия	t <sub>д</sub> = 2,04 Смертность: 0% Вода не оказывает хронического токсического действия	t <sub>д</sub> = 3,35 Смертность: 0% Вода оказывает хроническое токсическое действие	Смертность: 100% Вода оказывает острое токсическое действие

\*Согласно ФР.1.39.2007.03321 статистически значимое отклонение в тестируемой пробе t<sub>д</sub>>2,1 смертность ≥20% соответствует показателю хронической токсичности; смертность ≥50% соответствует острой токсичности

В свете вышеизложенного предприняты поиски решения экологических проблем, связанных с отходами производства фторопласта Ф-4Д. Для прекращения захоронения ПФО предложены способы их дифференцированной переработки в товарные продукты или в сырье пригодное для повторного использования во фторполимерном производстве.

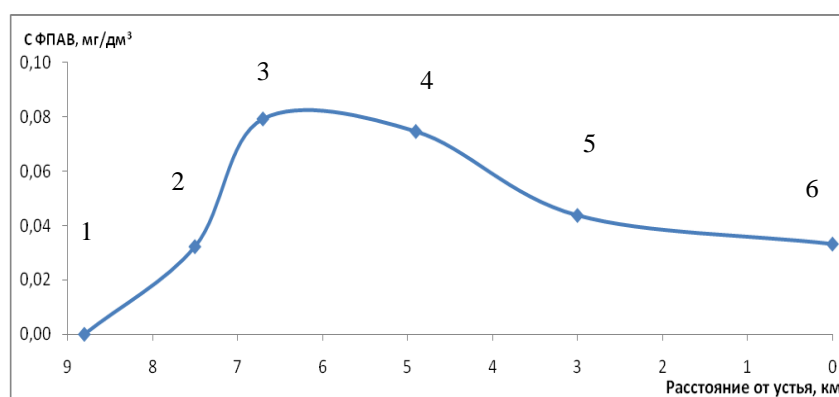


Рис. 5. Динамика содержания ФПАВ по створам р. Елховка. В 2012 г. 1 – фоновый створ; 2 – после сброса сточных вод КЧХК; 3 – после района размещения отходов; 4 – перед биопрудом; 5 – после биопруда; 6- устье

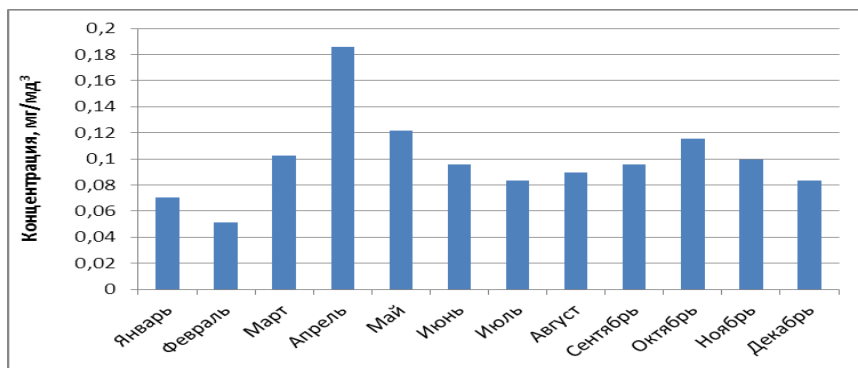


Рис. 6. Максимальные концентрации ФПАВ в р. Елховке в створе после района размещения отходов за период 2005-2012 гг.

В целях облегчения утилизации изучено разделение ПФО на вторичные парафин и ПТФЭ. Показано, что при обработке измельченных до 3-5 мм отходов маточным раствором Ф-4Д при 95-100°C, перемешивании и времени контакта не менее 1 часа достигается степень извлечения вторичного парафина свыше 98%.

Практически полное удаление парафинов из вторичного ПТФЭ может быть осуществлено промывками хлорфторсодержащими растворителями.

#### Глава 4. Изучение фторирования вторичного парафина с получением фторуглеродов

Предложенный способ переработки вторичного парафина во фторуглероды включает стадии фторирования выделенных из ПФО углеводородов трифторидом кобальта, удаления из полученной смеси фторуглеродов фтористого водорода и частиц  $\text{CoF}_2$ , разделения и очистки выделенных фракций фторуглеродов (рис. 7).

Пары вторичного парафина, выделенного из ПФО, с током азота вводились в реактор фторирования над слоем перемешиваемого фторирующего агента -  $\text{CoF}_3$ .

Продуктом гетерогенной реакции фторирования, протекающей на поверхности трифторида кобальта, является смесь фторуглеродов, содержащая  $\text{CoF}_2$ , фтористый водород, а также примеси полифторированных соединений. Реакция замещения водорода на фтор в первую очередь протекает у вторичных углеродных атомов, а наибольшее количество незамещенных атомов водорода сохраняется у первичных.



Было исследовано влияние температуры на процесс фторирования. Установлено, что до 300-350°C преимущественно образуются полифторированные водородсодержащие соединения. Повышение температуры увеличивает степень фторирования парафина и выход фторуглеродов, но при температуре свыше 400°C развиваются реакции деструкции углеродной цепи с образованием более низкомолекулярных и ненасыщенных продуктов, возможна также циклизация и даже ароматизация, что приводит к усложнению состава получаемых фторуглеродов.

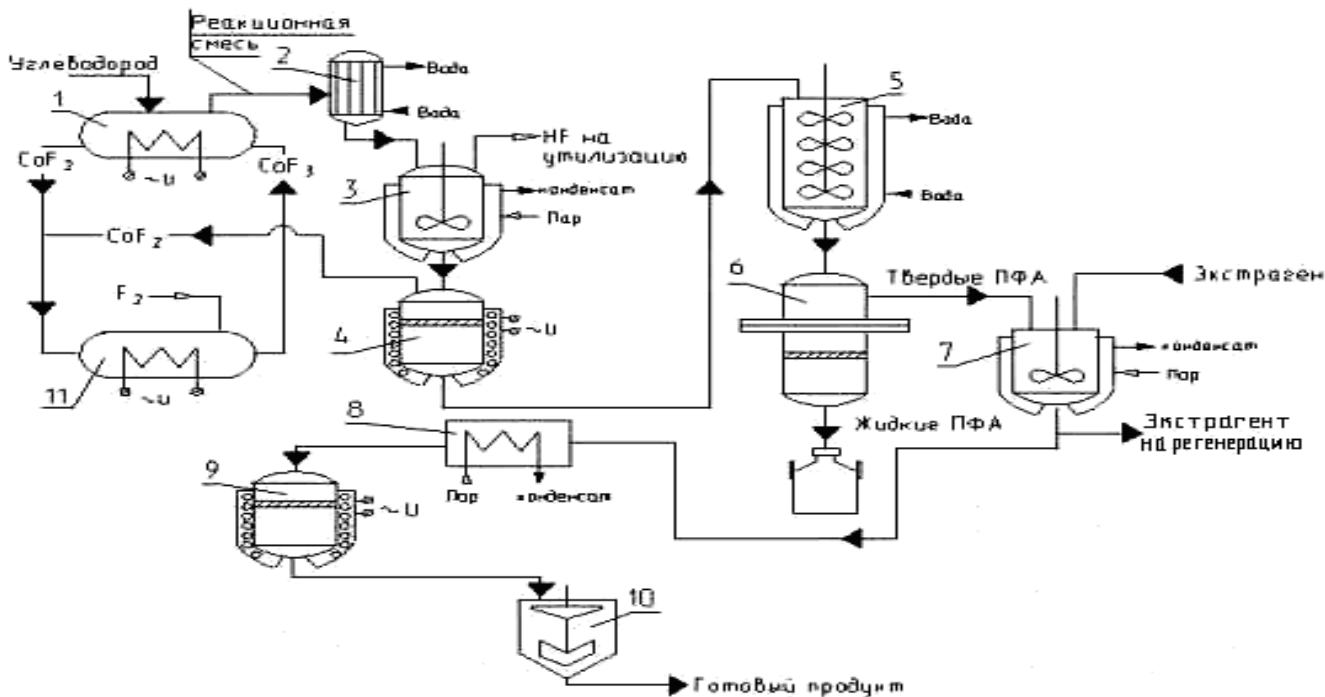


Рис. 7. Схема опытно-промышленной установки переработки вторичного парафина  
 1- реактор фторирования; 2 - конденсатор; 3 - обогреваемый аппарат с мешалкой; 4 - обогреваемый фильтр; 5 - кристаллизатор; 6- фильтр-пресс; 7- экстрактор; 8 - сушилка; 9 - аппарат для фильтрации расплава; 10- диспергатор; 11- реактор регенерации трифторида кобальта.

При температуре  $395 \pm 5^\circ\text{C}$  наблюдается наименьший удельный расход фтора на исчерпывающее фторирование парафина (см. рис. 8).

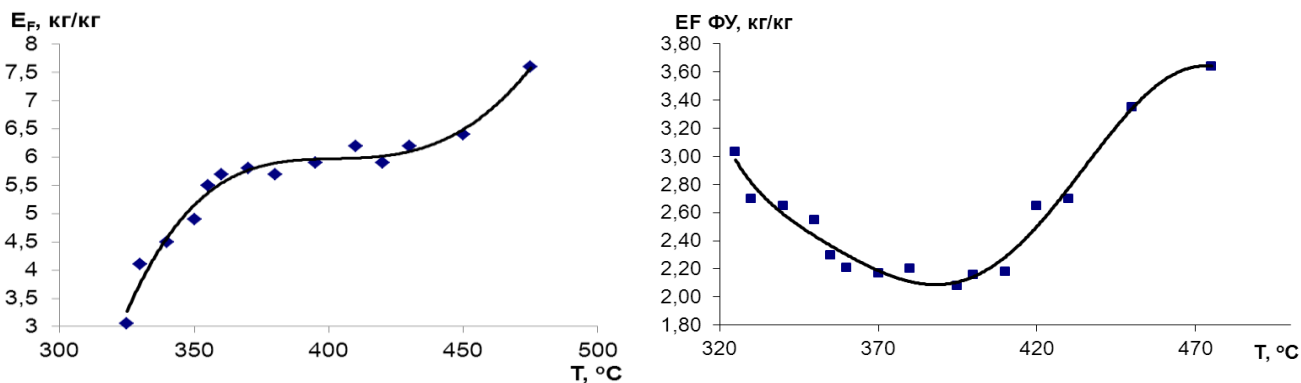


Рис. 8. Зависимости расхода фтора ( $E_F$ ) на фторирование парафинов и получение фторуглеродов ( $E_{F\text{ФУ}}$ ) от температуры в реакторе фторирования ( $T$ ) (расход парафина – 16-18 г/мин, содержание активного фтора в  $\text{CoF}_3$  – 12,5-13%).

Влияние на среднюю степень фторирования ( $DF$ ) скорости подачи парафина иллюстрирует рис. 9. Изменение скорости в области 12-18 г/мин не оказывает существенного влияния. Напротив, ее увеличение с 20 до 26 г/мин вызывает уменьшение  $DF$  от 0,07 до 0,04 % масс·мин/г.

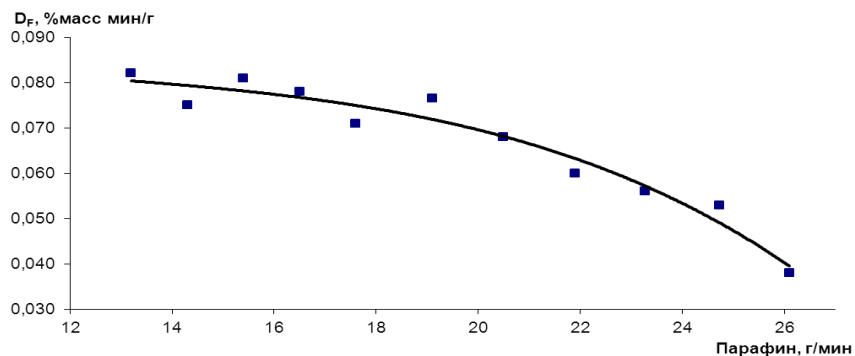


Рис. 9. Зависимость степени фторирования  $D_F$  от скорости подачи парафина (температура фторирования  $395 \pm 5^\circ\text{C}$ , содержание активного фтора в  $\text{CoF}_3$  12,5-13%).

Определены также зависимости выхода фторуглеродов от скорости подачи парафина и температуры. Наибольший выход фторуглеродов с открытой цепью, соответствующих составу исходного парафина (до 83%) наблюдается при температуре  $395 \pm 5^\circ\text{C}$ .

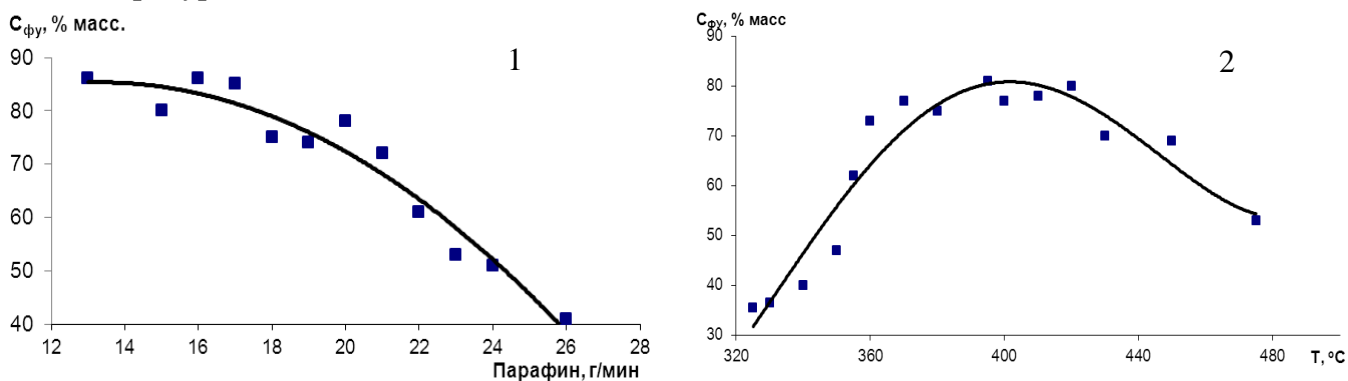


Рис. 10. Зависимость содержания фторуглеродов ( $C_{FУ}$ ) 1- от скорости подачи парафина (температура  $395 \pm 5^\circ\text{C}$ , содержание активного фтора в  $\text{CoF}_3$  12,5-13%); 2- от температуры (расход парафина 16-18 г/мин, содержание активного фтора в  $\text{CoF}_3$  12,5-13%).

По данным ГХ-МС состав фторуглеродов, кроме полифторированных соединений, в основном соответствует составу исходных парафинов. Побочными продуктами являются соединения с двойными связями, а также соединения с более короткой углеродной цепью, образующиеся в результате термодеструкции исходных парафинов.

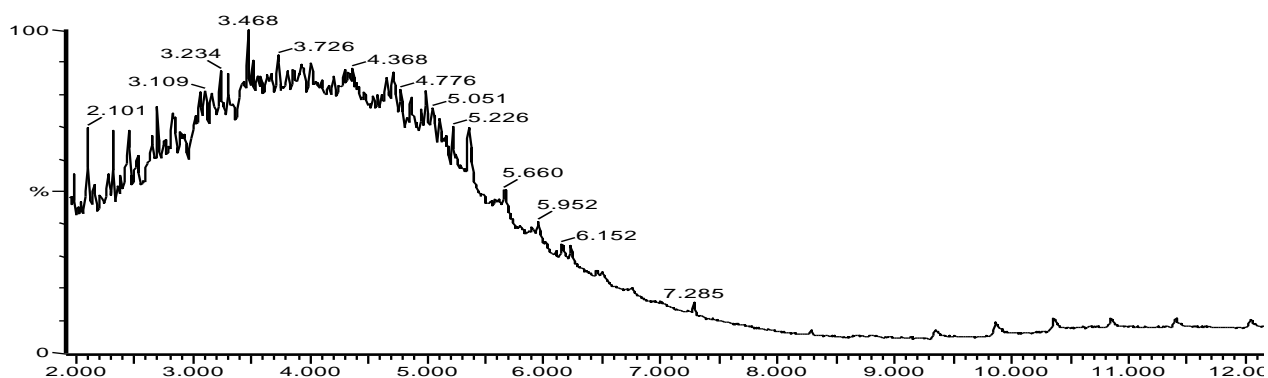


Рис. 11. Хроматограмма смеси фторуглеродов, полученной фторированием вторичного парафина трифторидом кобальта при температуре  $395 \pm 5^\circ\text{C}$ .

Располагающиеся с регулярными интервалами основные пики соответствуют последующим гомологам перфторпарафинов.

Обработка полученной смеси фторуглеродов хлорфторуглеводородными экстрагентами позволила удалить полифторированные соединения и другие примеси и выделить фракции жидких, легкоплавких и тугоплавких фторуглеродов.

Таблица 5

Основные характеристики фторуглеродов

Показатель	Фракции фторуглеродов		
	Жидкие	Легкоплавкие	Тугоплавкие
Внешний вид	При температуре плавления до 40°C маслянистая, бесцветная, прозрачная жидкость	Мелкокристаллический порошок белого цвета. При нагревании выше температуры плавления - маслянистая бесцветная жидкость	
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1900÷2000	2050 (истинная)	2080 (истинная)
Температура плавления, °C	5÷10	40÷130	150÷210
Температура кипения, °C	≥130 °C при давлении 10 мм. рт. ст. (при атмосферном давлении - более 300°C)	≥170 °C при давлении 10 мм.рт.ст.	
Теплопроводность, мВт/м·°C	50÷55		
Содержание фтора, % масс.	73-78		
Термическая устойчивость, °C	450 °C		
Пробивное напряжение, кВ/мм	18-25		
Результаты биотестирования	Гибель <i>Dafnia magna</i> Straus : 2÷5%. Продукты не токсичны		

**Глава 5. Изучение термодеструкции вторичного ПТФЭ в присутствии водяного пара**

Термодеструкцию вторичного ПТФЭ проводили в присутствии водяного пара для нагрева фторполимера до температуры пиролиза без перегрева стенок реактора и снижения сажеобразования (Филатов и др., 2011). Применение водяного пара также ограничивает образование высокотоксичных продуктов при термодеструкции ПТФЭ, за счет чего получаемый ТФ является экологически безопасным продуктом в отличие от исходных ПФО.

Реактор, содержащий отходы ПТФЭ, измельченные до размеров 3-5 мм, продували азотом, после чего подавали водяной пар с заданными параметрами до прекращения выделения газообразных продуктов. Количество неразложившегося



ПТФЭ, оставшегося в реакторе и образовавшегося ТФ оценивалось после фильтрации и сушки.

Газообразные продукты анализировали методом ГХ-МС, а ТФ методами ИК-спектроскопии, ЯМР, рентгенографии, ДСК и электронной микроскопии.

Из экспериментальных результатов, представленных в табл. 6, видно, что выход продуктов термодеструкции ПТФЭ и их состав зависит от температуры и соотношения подачи водяного пара и загрузки ПТФЭ. Чем выше температура (опыты 1, 3), меньше водяного пара (опыты 3, 4), тем меньше выход ТФ и больше газообразных продуктов.

Таблица 6

Результаты термодеструкции ПТФЭ с водяным паром

№ опыта	Температура, °С	Массовое соотношение водяной пар : ПТФЭ	Выход продуктов, %			
			Газообразные	Кислородсодержащие	ТФ	Остаток к ПТФЭ
1	500	47,0	30,7	5,9	52,5	10,9
2	650	62,5	86,5	9,1	2,8	1,6
3	650	32,0	78,5	8,2	13,0	0,3
4	650	2,6	89,0	11,0	0	0
5	700	38,5	83,7	11,9	0	4,4
6	700	3,0	85,0	15,0	0	0

Снижение массового избытка пара до трехкратного и увеличение температуры до 650°С приводит к прекращению образования ТФ, при этом выход газообразных продуктов увеличивается до 89,0%.

Таблица 7

Состав газообразных продуктов термодеструкции отходов ПТФЭ при температуре 650°С

Массовое соотношение водяной пар: ПТФЭ	Состав газообразных продуктов термодеструкции ПТФЭ, %						
	СО	СО <sub>2</sub>	С <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	С <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	С <sub>3</sub> F <sub>5</sub> H	С <sub>3</sub> F <sub>6</sub>	ц-С <sub>4</sub> F <sub>8</sub>
62,5	9,5	7,2	78,2	0,3	0,2	3,9	0,7
32,0	10,5	7,6	75,1	-	-	5,0	1,8
2,6	10,0	8,7	61,4	0,4	0,2	10,6	8,7

Оказалось, что при всех режимах термодеструкции водяным паром в газовой части продуктов преимущественно образуется ТФЭ. Так при 650°С и соотношении водяной пар: ПТФЭ 62,5 выход ТФЭ достигает 67,4 %.

Кроме того, в большинстве опытов наблюдается существенное выделение оксидов углерода – до 18,7%, гексафторпропилена (ГФП) – до 10,6% и октафторциклобутана – до 8,7 %. Содержание остальных фторпроизводных менее 1%. Опыты по изучению влияния температуры и соотношения водяной пар: ПТФЭ

на выход оксидов углерода показали, что с ростом температуры выше 500-650°C содержание оксидов углерода существенно возрастает.

Было замечено, что с увеличением температуры от 500°C до 750°C и избытка водяного пара от 13,6 до 116 содержание ТФЭ снижается с 91,9% до 51,4% при некотором росте образования ГФП и октафторциклобутана.

После выявления влияния параметров процесса на состав получаемых продуктов создана опытно-промышленная установка по утилизации отходов ПТФЭ производительностью до 20 кг/час. Схема переработки вторичного фторопласта включает стадии измельчения отходов ПТФЭ, термодеструкции, разделения водяного пара и фторолефинов, выгрузки и сушки полученного ТФ.

Свойства и состав ТФ изучен различными методами. Результаты биотестирования, проведенного с использованием дафний *Dafnia magna* Straus, показали, что полученный продукт является нетоксичным.

Методом электросиловой микроскопии (рис. 12) установлено, что полученный в процессе термодеструкции ТФ представляет собой порошок, состоящий из сферических моночастиц размером 0,5-1,5 мкм, сформированных в агрегаты размером в среднем до 10 мкм.

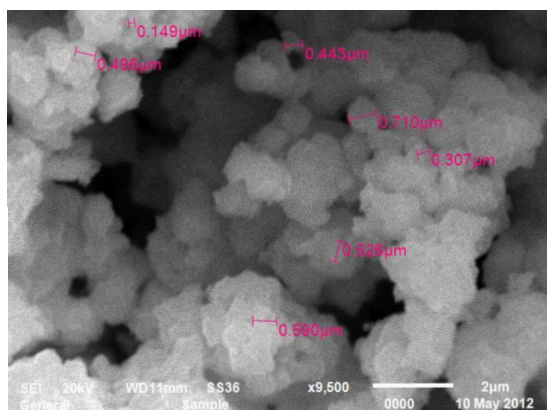


Рис. 12. Изображение частиц ТФ на сканирующем электронном микроскопе

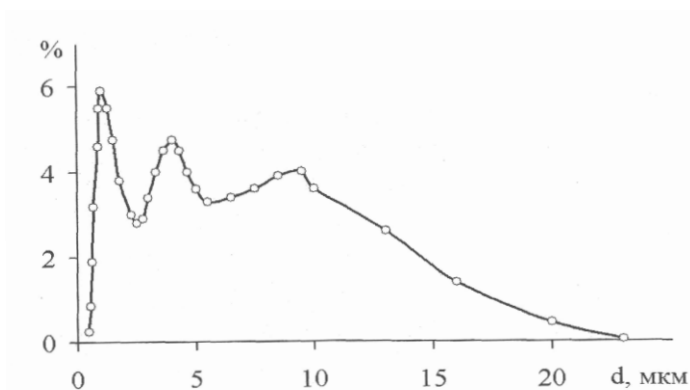


Рис. 13. Функция размерного распределения ТФ

Кристаллическое строение частиц ТФ в значительной степени упорядочено и характерно для ПТФЭ, что подтверждено рентгенографическими исследованиями. ИК-спектр ТФ имеет вид, специфичный для ПТФЭ.

Термогравиметрическим анализом и данными дифференциально-сканирующей колориметрии (рис. 14) установлено, что температура плавления ТФ (280-320 °С) существенно ниже, чем у ПТФЭ (420-430 °С), что указывает на меньшую молекулярную массу и более разупорядоченное строение макромолекул по сравнению с исходным ПТФЭ.





## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итог проведенным исследованиям можно заключить, что предлагаемые способы утилизации позволяют эффективно получать из ПФО производства фторопласта Ф-4Д товарные продукты и сырье, пригодное для использования в производстве фторполимеров, а также минимизировать негативное влияние производства фторопласта на окружающую среду и здоровье человека.

Введение в состав эластомерных смесей фторуглеродов и ТФ, получаемых при переработке отходов фторопласта, оказывает положительное влияние на антифрикционные, нагрузочные, противозадирные и противоизносные свойства эластомеров, расширяет диапазон рабочих температур. Степень данного влияния зависит как от типа исследуемых эластомерных смесей, так и от количества вводимых фторуглеродов и ТФ.

Впервые определены показатели миграционной способности ФПАВ в почве, уровни содержания ФПАВ в водных объектах и грунтовых водах района размещения отходов производства фторопласта Ф-4Д, оценена степень самоочистки от ФПАВ в условиях малых рек холодной климатической зоны. Показана возможность использования показателя содержания ФПАВ в качестве индикатора для оценки воздействия отходов фторполимеров на водные объекты и почву.

Выявлены связи между токсичностью и содержанием ФПАВ в воде, установлены закономерности накопления фтора биотой.

## ВЫВОДЫ

1. Исследование ПФО синтеза фторопласта марки Ф-4Д свидетельствует о непостоянстве и сложности их состава, изменяющемся в широком диапазоне. Содержание ПТФЭ и вторичного парафина в отходах варьируется в пределах 19,0÷87,0 % и 9,0÷78,0% соответственно, маточного раствора – 5÷10%. В состав отходов входят также поли- и перфторпроизводные, а также карбоксильные соединения, включая фторорганические ПАВ.

2. Воздействие водных вытяжек ПФО оказывает острое токсическое действие на тест-объекты (*Dafnia magna* Straus и *Scenedesmus quadricauda*), вызывая при 100-кратном разведении и 96-ти часовой экспозиции гибель 67% дафний, что позволяет отнести ПФО к отходам, опасным для окружающей среды.

Воздействие водных вытяжек ПФО на ячмень сорта Эльф и подсолнечник масленичный приводит к накоплению в растениях до 83,5 мг/кг фтора, снижению всхожести семян (до 3%), роста листьев и корней (до 67,9 и 78,6% соответственно).

3. Мониторинг р. Елховки в районе размещения ПФО показывает высокую загрязненность речной воды ФПАВ, содержание которых достигает 0,2 мг/дм<sup>3</sup>. Основным источником попадания ФПАВ в р. Елховку является диффузный привнос с загрязненными грунтовыми водами, доля которого достигает 61%.

4. В целях дальнейшей переработки предложен и внедрен способ разделения ПФО на вторичный парафин и ПТФЭ. Обработка измельченных до 3-5 мм отходов маточным раствором получения фторопласта Ф-4Д при температуре 95-100°С, перемешивании и времени контакта 1 час позволяет извлечь свыше 98% парафина.

5. Предложен и внедрен способ переработки вторичного парафина исчерпывающим фторированием воздействием трифторида кобальта при температуре  $395 \pm 5^\circ\text{C}$  и содержании активного фтора в трифториде кобальта не менее 12,5% масс., позволяющий получить фторуглероды, состав которых в основном соответствует составу исходных парафинов с содержанием основного вещества до 83 %. Побочными продуктами являются соединения с двойными связями, а также с более короткой углеродной цепью, образующиеся в результате термодеструкции исходных парафинов.

6. Для утилизации отходов ПТФЭ предложен и внедрен способ термодеструкции в среде водяного пара при температуре  $500-650^\circ\text{C}$  и соотношении водяной пар : ПТФЭ = 30-60. Основными продуктами процесса являются ТФ и ТФЭ. Увеличение температуры от  $500^\circ\text{C}$  до  $750^\circ\text{C}$  и избытка водяного пара от 13,6 до 116 снижает с 91,9% до 51,4% при росте образования ГФП и октафторциклобутана. Образование ТФ при температуре около  $500^\circ\text{C}$  и соотношении водяной пар: ПТФЭ > 40 превышает 50%.

7. Введение фторуглеродов и ТФ в состав эластомерных композиций на основе СКИ-3 и СКН-40 в дозировках до 1,5 – 3,0% масс. приводит к снижению коэффициента трения модифицируемых эластомеров на 30-45%, повышает нагрузочные, противозадирные и противоизносные свойства с сохранением общего комплекса показателей на необходимом уровне.

#### **СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:**

В ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендуемых перечнем ВАК:

1. Фукс С.Л. Исследование возможностей рекуперации отходов фторопластов / С.Л. Фукс, С.В. Хитрин, С.А. Казиенков, **В.Ю. Филатов** // Бутлеровские сообщения – 2007 – Т.11 – №3 – С.61-97.

2. **Филатов В.Ю.** Исследование деполимеризации политетрафторэтилена в присутствии водяного пара и переносчиков фтора / В.Ю. Филатов., А.В. Мурин, С.А. Казиенков, С.В. Хитрин, С.Л. Фукс // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т.84. – №1 – С.147-150.

3. Фукс С.Л. Использование суспензий и отходов производства фторопластов при анодировании алюминия / С.Л. Фукс, А.А. Михалицын, С.В. Хитрин, Е.А. Селезенева, **В.Ю. Филатов** // Бутлеровские сообщения – 2011 – Т.26 – №10 – С.50-55.

Заявка на патент: Хитрин С.В. Способ переработки фторопластов и материалов, их содержащих, с получением тонкодисперсного фторопласта и перфторолефинов / С.В. Хитрин, С.Л. Фукс, С.А. Казиенков, **В.Ю. Филатов**, Е.Н. Суханова // Заявка на патент РФ № 201149496 от 05.12.2011.

Выборка публикаций из других печатных изданий:

4. Хитрин С.В. Изучение возможности разделения и использования твердых отходов производства фторопласта Ф-4Д / С.В. Хитрин., С.Л. Фукс,

С.В. Девятерикова, **В.Ю. Филатов** // Всероссийская НТК «Наука – производство – технологии – экология». Киров – 2002 – Т.4 – С.36-37.

5. Фукс С.Л. Комплексная переработка отходов производства фторопласта Ф-4Д / С.Л. Фукс, **В.Ю. Филатов**, С.В. Хитрин // Международная НК «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». Казань – 2003 – С.548.

6. **Филатов В.Ю.** Получение перфторалканов из отходов производства фторопласта Ф-4Д / В.Ю. Филатов, С.В. Хитрин, С.Л. Фукс, С.В. Девятерикова // Международная НК «Научно-технологические химические технологии». Волгоград – 2004 – С.71-74.

7. **Филатов В.Ю.** Получение композиционных материалов обработкой политетрафторэтилена фтором / В.Ю. Филатов, С.В. Хитрин, С.Л. Фукс, В.Л. Бельтюков, С.В. Девятерикова // International conference «Polymer – 2005». Yaroslavl – 2005 – P.375-378.

8. Хитрин С.В. Утилизация отходов политетрафторэтилена в присутствии переносчиков фтора / С.В. Хитрин, С.Л. Фукс, **В.Ю. Филатов**, Е.А. Чермянина, Е.В. Максимова // Международная НК «Производство-Технология-Экология». Москва – 2006 – Т.2 – С.405-412.

9. Фукс С.Л. Исследование деструкции отходов ПТФЭ в присутствии переносчиков фтора / С.Л. Фукс, **В.Ю. Филатов**, С.В. Хитрин, О.И. Самбирская, Л.А. Клешнина // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Москва – 2007 – Т.3 – С.82.

10. Фукс С.Л. Исследование возможностей термодеструкции отходов производства фторопластов / С.Л. Фукс, С.В. Хитрин, С.А. Казиенков, **В.Ю. Филатов** // Всероссийская НК «Химия фтора». Черноголовка – 2009 – С.129-131.

11. Рязанцева Е.А. Возможность совместной утилизации отходов катализатора производства мономера 3 и не востребуемых фторопластов / Е.А. Рязанцева, **В.Ю. Филатов**, С.Л. Фукс, С.В. Хитрин, Ю.В. Рязанская // Всероссийская НТК «Общество-наука-инновации». Киров – 2010 – Т.1 – С. 310-312.

12. Fuks S.L. Production technology of ultradisperse polytetrafluorethylene and conditions of its application / S.L. Fuks, S.V. Nitrin, E.N. Suhanova, **V.Y. Filatov** // III International research and practice conference «European Science and Technology». Munich – 2012 – Vol.1 – P.53-57.

13. **Филатов В.Ю.** Экологическое обоснование необходимости утилизации парафино-фторопластовых отходов производства политетрафторэтилена / В.Ю. Филатов, С.В. Хитрин, С.Л. Фукс, С.А. Казиенков, Ю.С. Михалицына // Международная НК «Экология: образование, наука, производство, здоровье». Белгород – 2013 – Т.1 – С. 51-53.

---

Подписано в печать 20 ноября 2013 г. Формат 60x90/16.

Бумага писчая. Усл. п. л. 1.

Тираж 100. Заказ № 2063.

---

Отпечатано в типографии полиграфического редакционно-издательского  
подразделения ФГБОУ ВПО «Вятский государственный университет»

610000 г. Киров, ул. Московская, 36