

На правах рукописи



КАРПЕНКО Андрей Вадимович

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ
ПРОИЗВОДСТВЕ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД
ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И НЕФТЕПРОДУКТОВ**

Специальность 03.02.08 – экология (в химии и нефтехимии)

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

Пенза – 2013

Работа выполнена в Энгельском технологическом институте (филиале) ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.» на кафедре «Экология и охрана окружающей среды».

Научный руководитель – **Татаринцева Елена Александровна**, кандидат технических наук, доцент.

Официальные оппоненты: **Глушанкова Ирина Самуиловна**, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», профессор кафедры «Охрана окружающей среды»;

Перельгин Юрий Петрович, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет», заведующий кафедрой «Химия».

Ведущая организация – ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань.

Защита состоится 25 декабря 2013 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета ДМ 212.337.02 на базе ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный технологический университет» по адресу: 440039, г. Пенза, пр. Байдукова / ул. Гагарина, д. 1а/11, корпус 1, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный технологический университет».

Автореферат разослан 25 ноября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Яхкинд Михаил Ильич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Для минимизации отрицательного воздействия загрязнителей (нефть, продукты ее переработки, тяжелые металлы и др.) на гидросферу в России и за рубежом используются разнообразные методы очистки сточных вод. Наиболее распространенным является сорбционный метод, позволяющий очищать сточные воды от загрязнений до уровня предельно допустимых концентраций и более низких значений. Перспективные и экономически выгодные адсорбенты можно изготавливать из вторичного сырья, что позволяет решать сразу две проблемы: очистки воды и утилизации полимерных отходов.

Отходы полимерных материалов занимают ведущее место по количеству их образования и степени отрицательного воздействия на окружающую среду. Многие из полимерных материалов пригодны для переработки и могут использоваться как вторичные сырьевые ресурсы. Использование отходов полиэтилентерефталата и полиэтилена при создании новых сорбционных материалов, обладающих высокой эффективностью и низкой стоимостью, для очистки вод весьма перспективно. Учитывая особую экологическую опасность воздействия отходов пластмасс на окружающую среду, их утилизация с получением сорбционных материалов для очистки загрязненных стоков является **актуальной** задачей и имеет **научную и практическую** ценность.

Цель диссертационной работы – получение модифицированных композиционных сорбционных материалов из отходов термопластов для очистки сточных вод от тяжелых металлов (меди, цинка) и нефтепродуктов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**.

1. Разработать технологии производства сорбционных материалов из отходов полиэтилена и полиэтилентерефталата, терморасширенного графита, окисленного графита и порофоров.

2. Исследовать влияние наполнителей (терморасширенный графит, окисленный графит) на физико-химические свойства полученных материалов с целью их использования в качестве сорбентов для очистки сточных вод от тяжелых металлов (меди Cu^{2+} и цинка Zn^{2+}) и нефтепродуктов.

3. Провести исследование механических, физико-химических и сорбционных характеристик полученных сорбционных материалов и установить их соответствие ГОСТам и требованиям к продуктам, используемым в промышленности.

4. Исследовать возможность применения сорбционных материалов для очистки сточных вод от тяжелых металлов (меди Cu^{2+} и цинка Zn^{2+}) и нефтепродуктов.

5. Установить зависимости эффективности очистки растворов от количества сорбента, pH, температуры раствора, времени выдержки сорбента с раствором.

Объектами исследования являлись вторичные полиэтилен и полиэтилентерефталат, вспенивающие агенты (порофоры), наполнители (терморасширенный графит и окисленный графит), модельные растворы сульфатов меди Cu^{2+} и цинка Zn^{2+} , модельные растворы нефтепродуктов.

Предметом исследования являлись ресурсосберегающие технологии получения новых сорбционных материалов из отходов термопластов полиэтилена и полиэтилентерефталата для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов.

В ходе работы над диссертацией использованы следующие **методы исследований**: химический, ИК-спектрометрический, микроскопический, сорбционный, вольтамперометрический.

Научная новизна работы.

1. Впервые научно обоснована и экспериментально доказана возможность использования в качестве наполнителей терморасширенного графита, окисленного графита и вспенивающего агента (порофора) при получении сорбционных материалов для очистки сточных вод от тяжелых металлов (меди Cu^{2+} и цинка Zn^{2+}) и нефтепродуктов.

2. Впервые изучены физические, механические и сорбционные свойства (плотность, истираемость, измельчаемость, плавучесть, сорбционная емкость, маслостойкость) полученных сорбционных композиционных материалов на основе вторичных термопластов (полиэтилен и полиэтилентерефталат) и наполнителей (терморасширенный графит, окисленный графит, порофоры) и установлено их соответствие требованиям, предъявляемым к сорбционным материалам.

3. Определены технологические параметры (рН, температура раствора, время выдержки сорбента с раствором, масса сорбента, концентрация раствора) проведения процесса очистки стоков сорбентами от нефтепродуктов и катионов металлов.

4. Получены регрессионные уравнения, адекватно описывающие зависимости эффективности очистки вод от ионов меди Cu^{2+} , цинка Zn^{2+} и нефтепродуктов от параметров процесса сорбции и состава сорбционного материала.

Практическая значимость результатов работы.

1. Предложен способ утилизации вторичных термопластов (полиэтилена и полиэтилентерефталата) для получения композиционных сорбционных материалов, применяемых при очистке сточных вод от ионов меди Cu^{2+} , цинка Zn^{2+} и нефтепродуктов.

2. Разработана ресурсосберегающая технология получения сорбционных материалов на основе вторичных полиэтилена и полиэтилентерефталата, модифицированных терморасширенным графитом, окисленным графитом, вспенивающим агентом (порофором).

3. Получены сорбционные материалы на основе вторичных полиэтилена и полиэтилентерефталата, модифицированные терморасширенным графитом, окисленным графитом, вспенивающим агентом (порофором), использование которых при очистке сточных вод позволяет минимизировать отрицательное воздействие нефтепродуктов и тяжелых металлов на гидросферу.

Реализация и внедрение результатов работы.

Основные положения диссертации апробированы в ОАО «Сигнал» (г. Энгельс). Результаты работы используются в учебном процессе ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А. на кафедре «Экология и охрана окружающей среды».

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современных методов исследований и анализа, результатами экспериментов, выполненных по общепринятым методикам.

Личный вклад автора состоит в анализе литературных источников, организации экспериментальных исследований, обработке, интерпретации и обобщении полученных результатов, а также в формулировании выводов, написании статей и апробации материалов на конференциях различного уровня.

На защиту выносятся.

1. Теоретическое обоснование использования в качестве наполнителей терморасширенного графита, окисленного графита и вспенивающего агента (порофора) при получении сорбционных материалов из вторичных термопластов для очистки сточных вод от тяжелых металлов (меди Cu^{2+} и цинка Zn^{2+}) и нефтепродуктов.

2. Результаты исследований физико-механических (плотность, истираемость, измельчаемость, плавучесть) и токсических свойств полученных композиционных сорбционных материалов.

3. Уравнения регрессии, адекватно описывающие процесс очистки сточных вод от ионов меди Cu^{2+} , цинка Zn^{2+} и нефтепродуктов, полученные на основе экспериментальных данных по оценке влияния на эффективность очистки технологических параметров процесса сорбции (рН, температура раствора, время выдержки сорбента с раствором, масса сорбента, концентрация раствора) и состава сорбционного материала.

4. Технологическая схема получения композиционных сорбционных материалов на основе вторичных термопластов, модифицированных наполнителями: терморасширенным графитом, окисленным графитом, вспенивающим агентом (порофором).

5. Эколого-экономическое обоснование предлагаемого способа получения композиционных сорбционных материалов на основе вторичных термопластов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на 7 международных, 4 всероссийских и межрегиональных научных конференциях: «Эколого-правовые и экономические аспекты техногенной безопасности регионов» (Украина, Харьков 2010, 2011, 2012), «Экология: синтез естественнонаучного, технического и гуманитарного знания» (Саратов, 2010, 2011), «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология» (Саратов, 2010, 2013), «Экология – образование, наука, промышленность и здоровье» (Белгород, 2011), «Регио-

нальные экологические проблемы» (Белокуриха, 2012), «Экологические, экономические, социальные и правовые аспекты устойчивого развития» (Екатеринбург, 2012), «Энергосбережение и экология в жилищно-коммунальном хозяйстве и строительстве городов» (Белгород, 2012).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 17 статей, включая 4 статьи в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 125 страницах машинописного текста, содержит 20 таблиц, 45 рисунков и фотографий, библиографический список из 120 литературных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, отражены научная новизна и практическая значимость, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрены проблемы загрязнения окружающей среды отходами полимеров, представлены основные способы переработки отходов термопластов, приведены преимущества и недостатки рассмотренных методов. Проанализированы имеющиеся направления использования вторичных полимеров: производство волокна, тары, пленки, тканей, сорбционных материалов и др. Рассмотрены основные методы модификации термопластов с целью улучшения их свойств (увеличение механической прочности, удельной поверхности и химической активности).

Проанализированы литературные данные по имеющимся на рынке сорбционным материалам, широко применяемым для очистки сточных вод от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов, рассмотрены основные характеристики ряда сорбентов, оценены их достоинства и недостатки.

Во второй главе представлены объекты исследования, которыми являлись: 1 – вторичные полиэтилен и полиэтилентерефталат, 2 – вспенивающие агенты (порофоры), 3 – наполнители: терморасширенный графит и окисленный графит, 4 – модельные растворы сульфатов меди Cu^{2+} и цинка Zn^{2+} с концентрацией $C_{\text{нач}}=3$ мг/л, 5 – модельный раствор нефтепродукта (машинное масло И-20А) с концентрациями $C_{\text{нач}}=100$ мг/л и 100 г/л.

Приведены методики приготовления модельных растворов, для которых использовались реактивы марок «х.ч.» и «ч.д.а.». Представлены основные уравнения и методики для расчета эффективности очистки, адсорбционной емкости, количества извлеченного металла.

Дано описание используемых в работе электрохимических и физико-химических методов определения концентраций ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов в растворах (инверсионная хроновольтамперометрия, фотометрия, рН-метрия, спектроскопия) и изучения физико-химических свойств адсорбентов (оптическая и электронная микроскопия, ИК-спектрометрия).

Используемые в работе методы и современное оборудование: роботизированный комплекс «Экспертиза ВА-2D» с электродом «3 в 1», концентратомер

нефтепродуктов «КН-2М», рН-метр «И-500», микроскопы «МИКМЕД-5» и Альтами МЕТ 5С, ИК-спектрометр с Фурье-преобразователем и проводимая на каждом этапе статистическая обработка полученных данных позволили достаточно полно изучить закономерности и механизмы процессов, протекающих при извлечении ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов сорбентами из отходов термопластов, и уменьшить погрешность результатов эксперимента до ~5–8 % от измеряемой величины. Обработка результатов эксперимента производилась методом наименьших квадратов.

В третьей главе приведены результаты исследований и их обсуждение. Известны возможности использования углеродных сорбентов в качестве катализаторов и поглотителей при очистке питьевой и сточных вод. В промышленности широко применяются активные угли, графеновый сорбент, фуллерены, углеродные волокна (вискум, бусофит, перлит, терморасширенный графит и др.). Терморасширенный графит является материалом нового поколения и обладает ценными свойствами: химическая инертность, гидрофобность, большая удельная поверхность, устойчивость к агрессивным средам.

Вспененные полимерные и волокнистые материалы используют в качестве сорбентов для очистки воды и воздуха, сорбции нефтепродуктов, извлечения тяжелых металлов и других вредных компонентов. Полимерные пористые материалы становятся конкурентами традиционным фильтрующим загрузкам, таким как керамика и металлокерамика, фильтровальные ткани, бумага и др. Это обусловлено рядом преимуществ: дешевизна (по сравнению с керамикой или металлокерамикой), возможность регулирования размеров пор, устойчивость к биообрастаниям, возможность формования полимерных фильтров. Разнообразные методы получения полимерных пористых материалов на основе широкого ассортимента полимеров позволяют применять полимерные фильтры в системах водоподготовки и водоочистки, в медицинской и микробиологической промышленности.

Технология вспенивания таких пластиков как полистирол, полиуретан давно применяется и достаточно широко распространена, однако для полиэтилентерефталата и полиэтилена она используется крайне редко.

Новым направлением в технологии вспенивания полимеров является использование специальных химических добавок – порофоров, которые при нагревании разлагаются, выделяя углекислый газ CO_2 , вспенивающий материал.

Вспененная композиция готовилась простым механическим перемешиванием компонентов с последующим литьем под давлением при температурах 160–190 °С для вторичного полиэтилена и 240–270 °С – для вторичного полиэтилентерефталата. Порофоры вводились (шаг 0,5 %) в количестве от 0,5 до 2 масс. %. Сорбционные композиционные материалы изготавливали с добавлением 10 масс. % отхода терморасширенного графита. В полимерную матрицу вводили также 10–40 масс. % окисленного графита ($T_{\text{расш}}=160$ °С). В процессе изготовления сорбента окисленный графит расширялся непосредственно в полимерной матрице, формируя пористую структуру.

Для дальнейших исследований были выбраны композиции, состав которых представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав модифицированных композиций на основе термопластов

№ композиции	Состав композиции, масс. %
№ 1	ВПЭТ+10 ТРГ+2 порофора HYDROCEROL CF40E (МПС-1)
№ 2	ВПЭ+10 ТРГ+2 порофора ВМ 70 (МПС-2)
№ 3	ВПЭТ+15 ОГ (МПС-3)

Размер гранул сорбционных композиционных материалов составил ~2 мм. Проводились исследования их физико-механических свойств (плотность, насыпная плотность, объем пор, удельная поверхность, истираемость, измельчаемость, поглощенная влага).

На рисунке 1 представлены результаты исследований физико-механических свойств модифицированных полимерных сорбентов МПС-1, 2, 3. Анализ полученных данных позволил установить, что по своим прочностным свойствам (истираемость, измельчаемость) рассматриваемые сорбенты соответствуют требованиям ГОСТ Р 51641-2000.

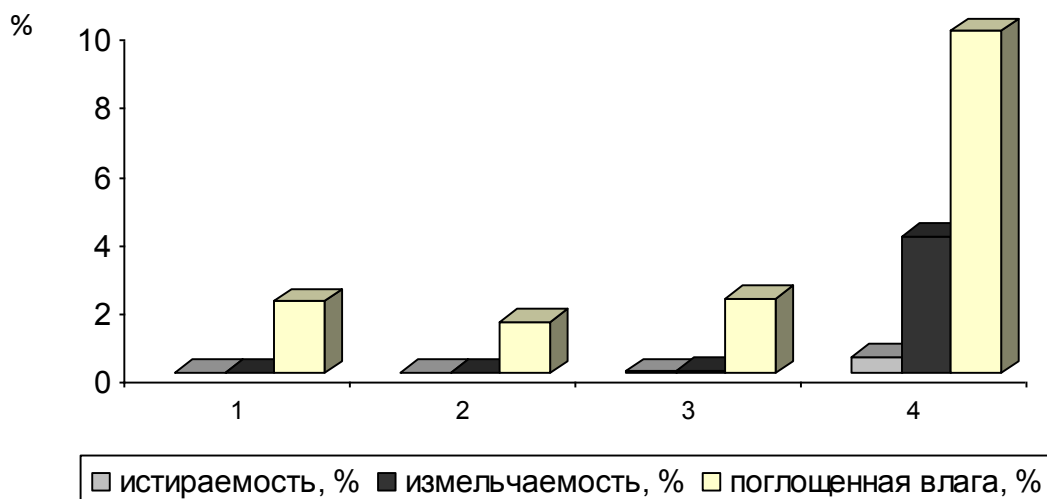


Рисунок 1 – Физико-механические свойства композиций:
1 – МПС-1, 2 – МПС-2, 3 – МПС-3, 4 – ГОСТ Р 51641-2000

Плавучесть сорбента определялась по методу Каменщикова Ф.А. соотношением закрытых и открытых пор, образующихся в процессе формирования структуры при вспенивании матрицы. Плавучесть ограничивается скоростью проникновения воды в структуру сорбента и наблюдалась в течение времени от 24 до 96 часов. Из рисунка 2 видно, что все сорбенты обладают хорошей плавучестью, особенно в интервале времени 24–48 ч. Низкое значение плавучести сорбента МПС-3 после 72 и 96 ч свидетельствует о наличии открытых пор большого размера в структуре сорбента, что подтверждено данными электронной микроскопии.

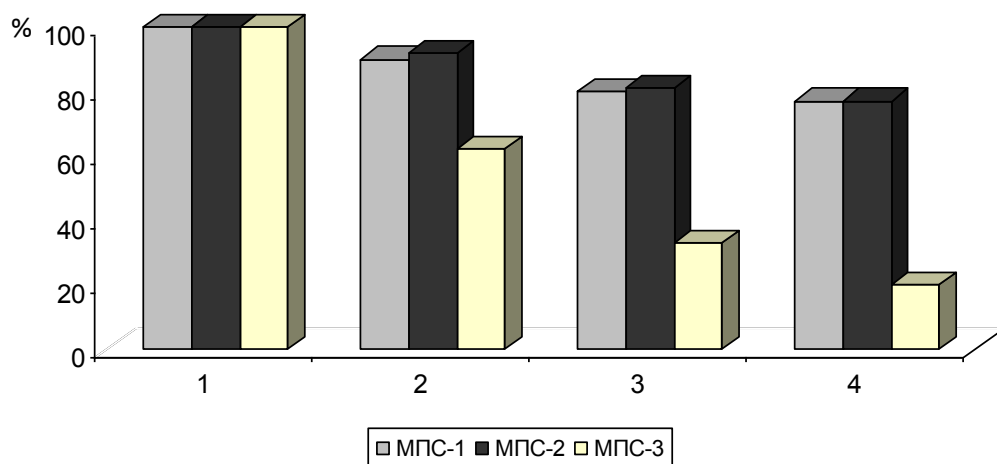


Рисунок 2 – Плаучесть сорбентов через: 1 – 24 ч, 2 – 48 ч, 3 – 72 ч, 4 – 96 ч

При сорбционной очистке большую роль играет пористость материала. Общепринятыми способами описания пористости являются определение общего объема пор и распределение пор по размерам (модель ВЖ) и электронная микроскопия.

Установлено, что структура МПС-3 обладает порами наибольшего размера по сравнению с МПС-1 и МПС-2 (рисунок 3).

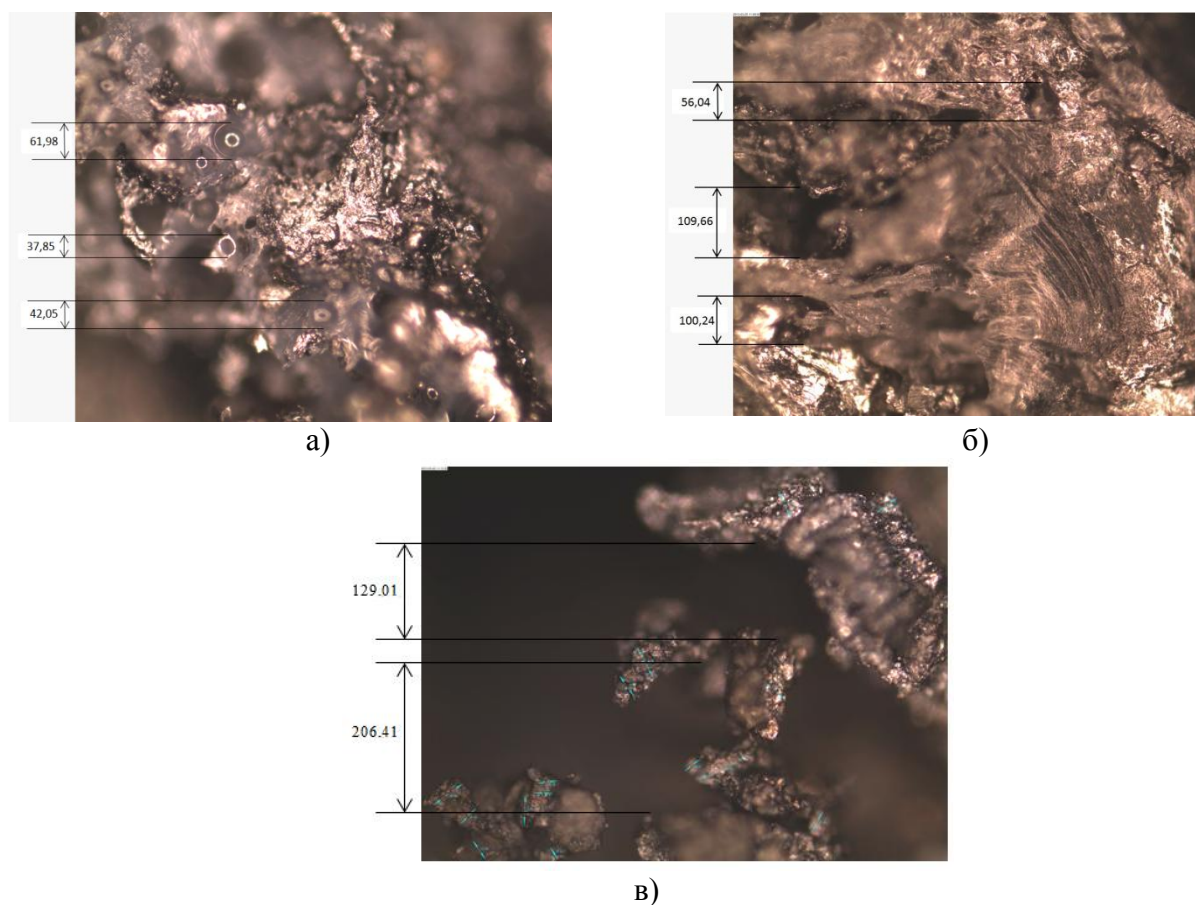


Рисунок 3 – Микроструктура поверхности сорбентов ($\times 100$):
а) – МПС-1, б) – МПС-2, в) – МПС-3

Анализ распределения пор по размерам (таблица 2) показал, что во всех типах сорбентов преобладают также мезопоры, удобные для послойного про-

никновения адсорбируемых молекул органических соединений, а также ионов тяжелых металлов.

Таблица 2 – Распределение пор сорбентов по размерам

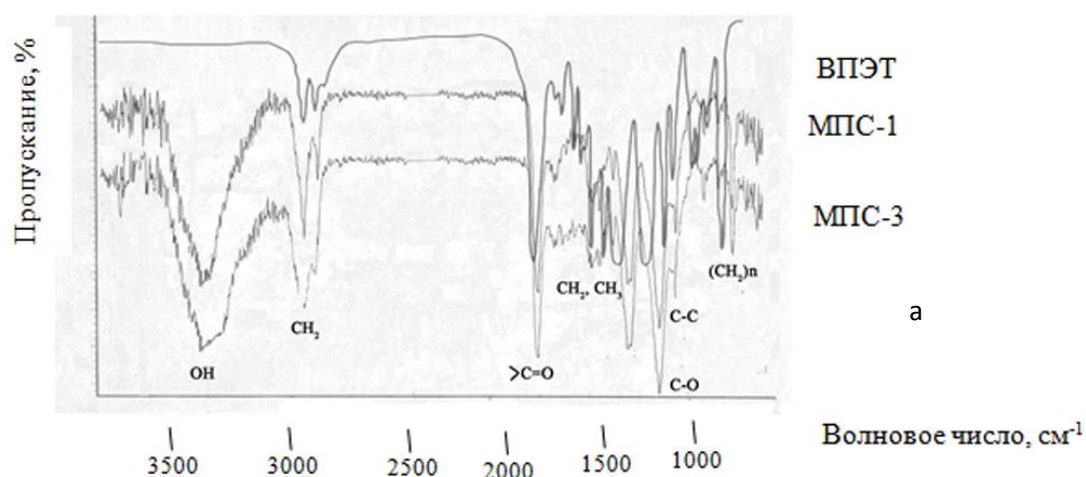
Сорбент	Радиус пор, нм	Процентное соотношение от общего объема пор, %	Удельная поверхность, м ² /г	Суммарный объем пор, %
МПС-1	до 2	11,06	22,0	0,015
	2 до 50	63,00		
	более 50	25,94		
МПС-2	до 2	0	16,5	0,013
	2 до 50	74,06		
	более 50	25,94		
МПС-3	до 2	0	34,5	0,032
	2 до 50	85,6		
	более 50	14,4		

Суммарный объем пор составил: для сорбента МПС-1 – 0,015 см³/г, МПС-2 – 0,013 см³/г, МПС-3 – 0,032 см³/г. Сорбент МПС-3 обладает более пористой структурой, что позволяет предположить его более высокую сорбционную способность.

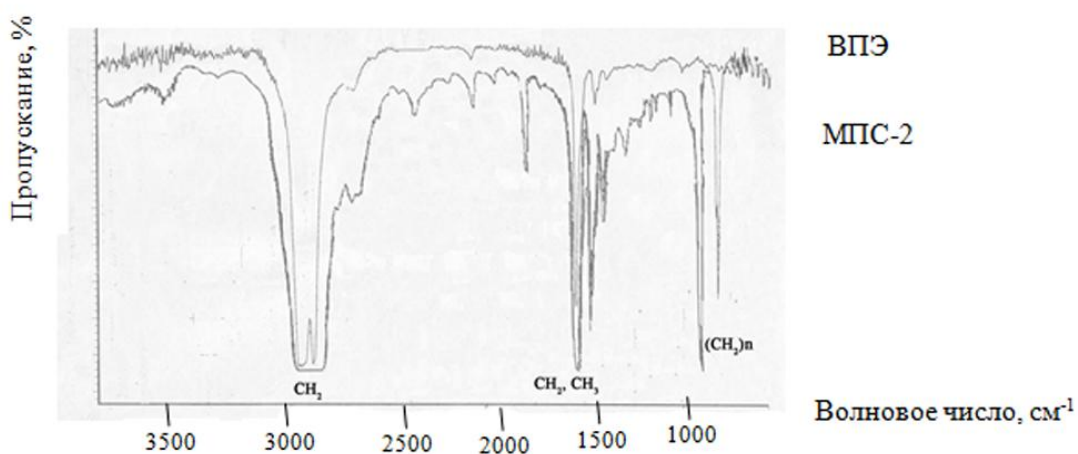
Проведенные исследования химического состава композиций МПС-1 и МПС-3 на основе вторичного полиэтилентерефталата с помощью ИК-спектроскопии показали присутствие карбоксильной группы >C=O (сигналы 1725,8 см⁻¹) и валентные колебания группы –ОН (сигналы 3443,6 см⁻¹). Указанные группы не обнаруживаются в немодифицированном вторичном полиэтилентерефталате, их наличие является результатом модификации полимера порофором марки HYDROCEROL CF40E, а также деполимеризации (рисунок 4, а). Поэтому можно предположить, что МПС-1 и МПС-3 можно применять для очистки вод от тяжелых металлов. Композиция МПС-2 на основе вторичного полиэтилена не имеет активных групп (рисунок 4, б).

Таким образом, приведенные данные исследований позволяют сделать вывод о возможности использования наполнителей: терморасширенного графита, окисленного графита и вспенивающего агента (порофора) при получении сорбционных материалов на основе полиэтилентерефталата и полиэтилена, обладающих высокими прочностными свойствами (истираемость – 0,03–0,07 %, измельчаемость – 0,03–0,1 %), плавучестью, имеющих пористую структуру и функциональные группы: карбоксильную >C=O и –ОН.

В четвертой главе исследованы сорбционные свойства разработанных материалов. Известно, что на эффективность очистки сточных вод оказывают влияние такие факторы, как расход сорбента, продолжительность экспозиции, температура среды, рН исследуемых растворов и др. Для установления зависимости эффективности очистки от перечисленных факторов проводилась серия исследований с модельными растворами.



а)



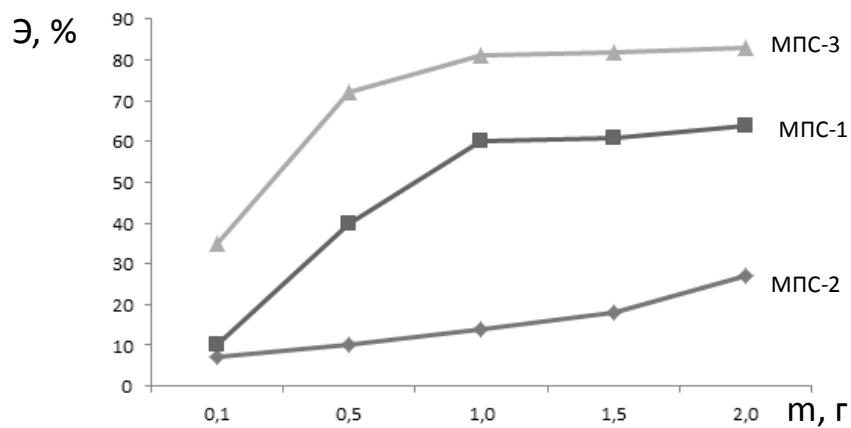
б)

Рисунок 4 – ИК-спектры: а) – вторичный ПЭТ и сорбенты МПC-1, МПC-3, б) – вторичный ПЭ и сорбент МПC-2

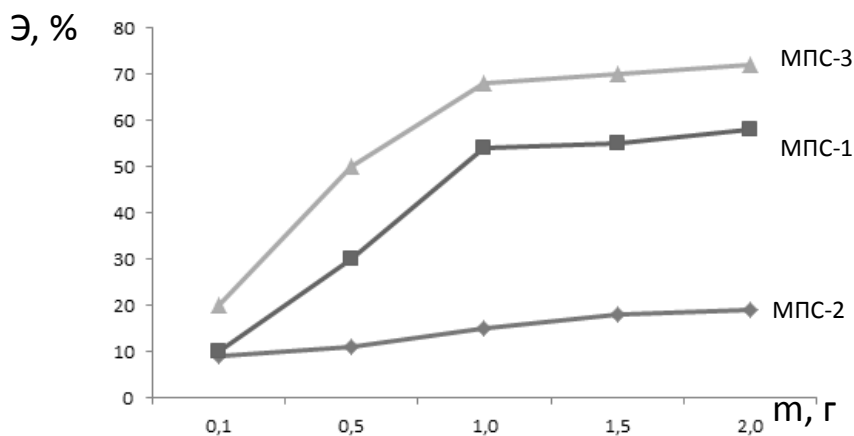
Анализ данных показал, что максимальная степень извлечения загрязнений достигается при добавлении 1 г сорбента на 100 мл раствора (рисунок 5). Установлено, что наиболее эффективными сорбентами являются МПC-1 и МПC-3, для которых эффективность очистки от ионов меди составила 60 и 80 %, от ионов цинка – 55 и 70 % и от машинного масла – 80 и 100 %, соответственно.

Для установления зависимости эффективности очистки от длительности экспозиции проведены исследования на модельных растворах, содержащих Cu^{2+} , Zn^{2+} и нефтепродукт (машинное масло И-20А). Масса вводимого сорбента составляла 1 г/100 мл раствора при $t=20\text{ }^\circ\text{C}$.

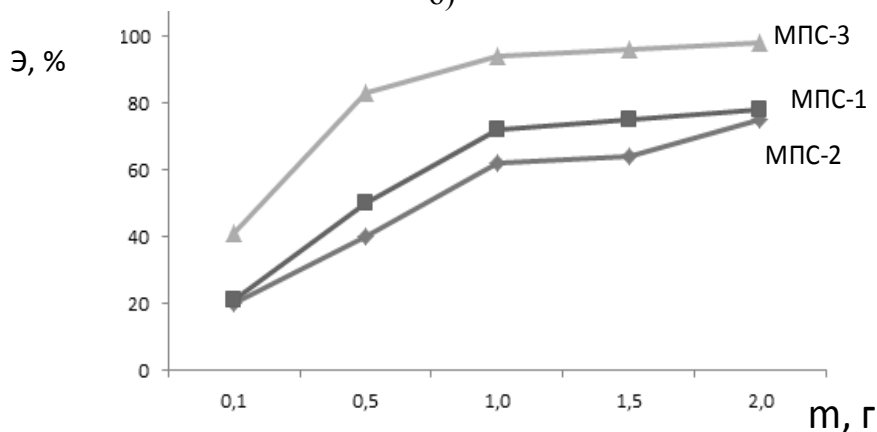
Анализ полученных результатов показал, что в интервале времени от 1 ч до 3 ч наблюдается значительное увеличение эффективности очистки воды от ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} для всех сорбентов, при дальнейшем увеличении времени эффективность изменяется незначительно, поэтому рекомендуемое время сорбции составило 3 ч. Сорбционное равновесие при извлечении нефтепродуктов наступает значительно раньше и составляет ~30 минут.



а)



б)



в)

Рисунок 5 – Зависимости эффективности очистки (Э) модельных растворов от массы (m) сорбента: а) – $\text{Cu}^{2+}=3$ мг/л, б) – $\text{Zn}^{2+}=3$ мг/л, в) – машинное масло И-20А=100 мг/л

В соответствии с уравнением Аррениуса $v=v_0a=v_0e^{-Ea/RT}$, температура среды оказывает влияние на скорость химических процессов, протекающих в растворе, в том числе и процессов сорбции веществ. Для выбора оптимальных условий проведены исследования по изучению влияния температуры раствора на эффективность его очистки. Выбор диапазона температур обусловлен данными

по реальным температурам сточных вод на промышленных предприятиях в зависимости от времени года.

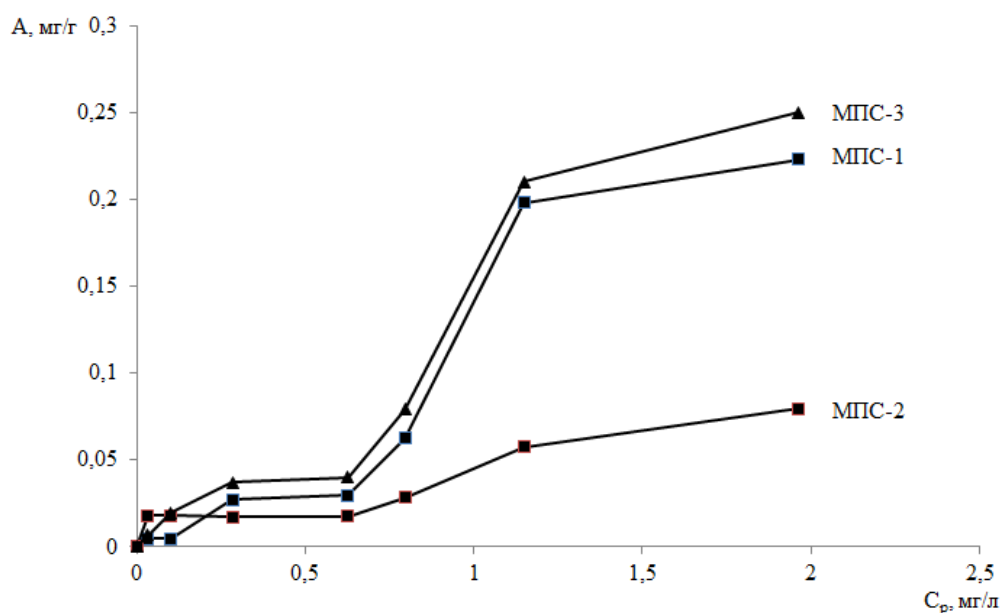
Полученные данные показали, что с увеличением температуры увеличивается эффективность очистки, т.к. возрастает подвижность молекул и ионов растворенных веществ, и как следствие растет количество столкновений их с сорбентом. Наибольшая эффективность очистки достигается при температуре 30 °С. Дальнейшее увеличение температуры нецелесообразно, т.к. приводит к незначительному повышению эффективности очистки растворов.

Изучено влияние рН растворов на эффективность очистки от ионов металлов. Более низкое значение эффективности очистки модельных растворов в кислой среде можно объяснить образованием растворимых соединений металлов. При повышении рН идет процесс образования основных солей и гидроксидов металлов, т.е. образование крупных растворимых аквагидрооксокомплексов металлов, сорбция которых затруднена. Оптимальными значениями для сорбции ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} являются рН=6–6,5.

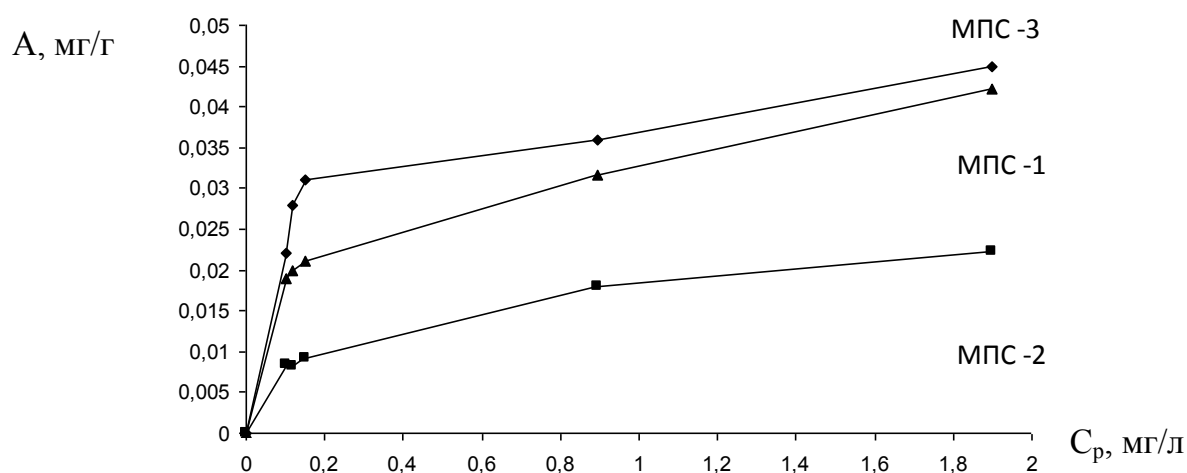
Изучены возможности применения сорбционных материалов на основе отходов термопластов, модифицированных терморасширенным графитом и порофором для очистки сточных вод от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов. Для построения изотерм сорбции были приготовлены модельные растворы, содержащие Cu^{2+} , Zn^{2+} в концентрациях 0,5–3,0 мг/дм³ (шаг 0,5 мг/дм³). Выбранное время контакта сорбента с раствором составило 3 часа. Масса сорбента – 1 г /100 мл.

Изотермы сорбции ионов меди (рисунок 6, а) по виду больше напоминают изотерму IV типа. По форме изотермы можно сделать предположение о том, что данная S-образная изотерма относится к изотермам переходно-пористого сорбента. При сорбции полярными полимерами полярных низкомолекулярных веществ сорбент взаимодействует с молекулами сорбата с образованием межмолекулярных связей, в том числе водородных. Изотермы сорбции при этом приобретают характерную S-образную форму. Известно (А.И. Финаенов, А.В. Яковлев), что углеродные материалы, помимо адсорбционных, проявляют и катионообменные свойства. В этом случае поглощение катионов металлов терморасширенным графитом происходит не только за счет физической адсорбции, но и за счет хемосорбции.

Изотермы сорбции ионов цинка (рисунок 6, б) по теории БЭТ относятся к типу I и свидетельствуют об образовании при адсорбции монослоя на пористом твердом теле.



а)



б)

Рисунок 6 – Изотермы сорбции разработанными сорбентами:
а) – меди Cu^{2+} , б) – цинка Zn^{2+}

Вследствие того, что сорбционный материал МПС-1 обладает высокой плавучестью (рисунок 2) была исследована возможность его применения для сбора разливов машинного масла И-20А с водной поверхности. Толщина пленки масла индустриального марки И-20А составила 3 мм, а общая концентрация его в растворе – 100 г/л. Средняя концентрация углеводородов после очистки составила 0,5 г/дм³, что соответствует эффективности очистки 99 %.

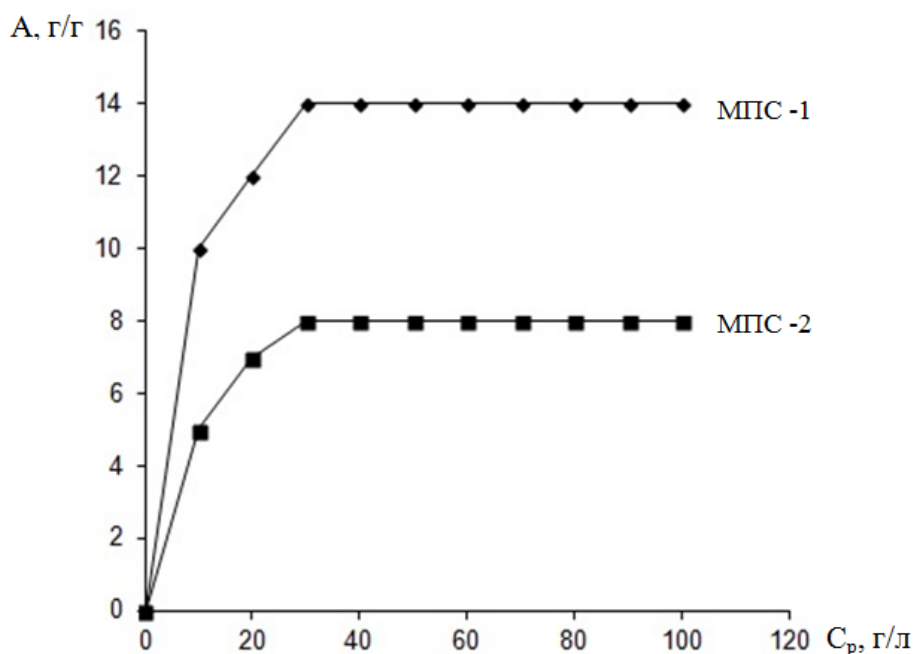


Рисунок 7 – Изотерма сорбции машинного масла И-20А

Из рисунка 7 видно, что сорбент МПС-1 наиболее эффективен для ликвидации разливов нефтепродуктов и обработки нефтесодержащих стоков, его сорбционная емкость составила 14 г/г сорбента. Высокая эффективность сорбции нефтепродуктов достигается за счет адгезионного взаимодействия сорбента с сорбатом, что является следствием хорошей смачиваемости поверхности. Полиэтилентерефталат содержит в своем составе ароматические группы, что способствует повышению сорбционной емкости сорбента на его основе. Для ликвидации разлива нефти на водных акваториях возможно применение сорбентов при наполнении ими рукавов или матов.

С применением корреляционно-регрессионного анализа построены зависимости эффективности очистки сточных вод от катионов меди, цинка и нефтепродуктов от параметров процесса сорбции и состава сорбционного материала. Для полученных экспериментальных данных определялась корреляционная зависимость эффективности очистки от температуры, времени сорбции, количества терморасширенного графита, количества порофора. Построена прямая линия регрессии эффективности очистки от Zn^{2+} от количества порофора. При этом для выборочного коэффициента корреляции получено $r=0,936$. На выборке объема $N=4$ (число степеней свободы 2) это соответствует наблюдаемому значению критерия $T_{набл}=5,40$. При этом распределение Стьюдента для двусторонней критической области с уровнем значимости 0,05 дает значение $t_{кр}=4,30$. Так как выполняется условие $|T_{набл}| > t_{кр}$, то нет оснований отказаться от гипотезы о наличии линейной корреляции между эффективностью очистки от Zn^{2+} и количеством порофора. Аналогичные расчеты проведены и для других параметров.

Таким образом, исследования показали, что наиболее эффективными сорбентами являются МПС-1 и МПС-3. Поглощение катионов металлов сорбционными материалами происходит не только за счет физической адсорбции, но и за счет хемосорбции в результате ионного обмена. Определено, что сорбент МПС-1 наиболее эффективен для ликвидации разливов нефтепродуктов и обработки нефтесодержащих стоков.

В пятой главе представлены результаты оценки возможного токсического действия сорбентов, технологическая схема производства разработанных сорбционных материалов и способы регенерации сорбентов, результаты эколого-экономического анализа предлагаемого способа получения сорбционного материала.

Оценка возможного токсического действия сорбентов на биологические объекты при попадании их в воду при эксплуатации проводилась при помощи метода биотестирования на культуре водорослей *Chlorella vulgaris*. По изменению уровня флуоресценции хлорофилла при ингибирующей кратности разведения водной вытяжки из сорбентов было установлено, что сорбент МПС-3 относится к 4-му классу опасности ($3 < 100$), а сорбенты МПС-1 и МПС-2 – к 5-му классу (разбавление=1). Результаты проведенных исследований показали, что сорбционные материалы МПС-1 и МПС-2 относятся к слаботоксичным материалам, а МПС-3 – к среднетоксичным.

Разработанная технологическая схема получения сорбционных материалов представлена на рисунке 8. Она включает в себя следующие стадии: отходы из полиэтилентерефталата и полиэтилена в барабанном сепараторе отделяются от крупных посторонних механических частиц (камни, земля, стекло, песок), а затем на режущих мельницах измельчаются до размера 1–2 см. Бумага и этикетки отделяются от потока с помощью воздушного сепаратора, затем остатки этикеток смываются в ходе интенсивной мойки. Далее во флотаторе происходит разделение на легкие фракции (бутылочные крышки, полиэтилен) и тяжелые (хлопья полиэтилентерефталата), которые сушат при $t=105\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Далее в смесителе к подготовленному сырью добавляют наполнители (терморасширенный графит, порофор или окисленный графит) в соответствующем соотношении, и далее в грануляторе происходит расплав и формование полимерного сорбционного материала.

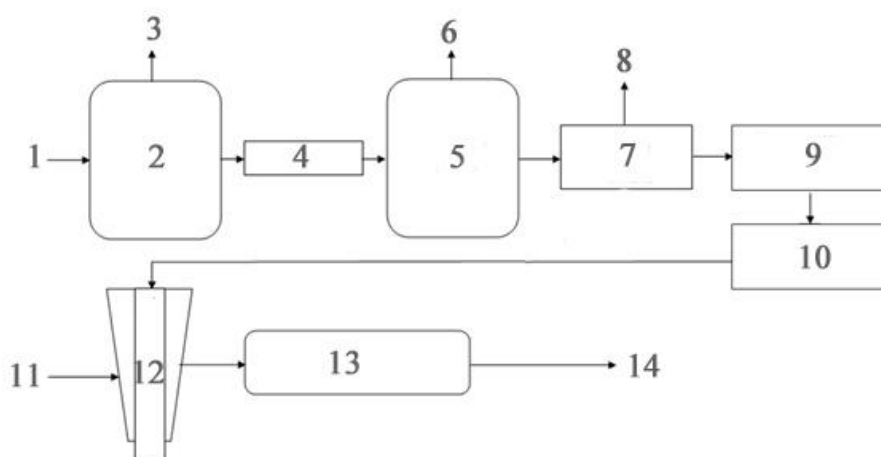


Рисунок 8 – Технологическая схема производства полимерного гранулированного сорбента:

- 1) – отходы полиэтилентерефталата/полиэтилена, 2) – барабанный сепаратор, 3) – крупные грязевые частицы, 4) – мельница, 5) – воздушный сепаратор, 6) – бумажные и пластиковые этикетки, 7) – интенсивная промывка, 8) – приклеенные этикетки, 9) – флотационное разделение, 10) – сушка, 11) – терморасширенный графит/окисленный графит или порофор, 12) – смеситель, 13) – гранулятор, 14) – сорбент

Регенерацию сорбентов осуществляли химическим способом путем обработки отработанных сорбентов 5 % раствором HCl в течение 3 часов с последующей декантацией промывной жидкости и сушкой гранул в сушильном шкафу при $t=120$ °С в течение 1,5 ч (для десорбции ионов Cu^{2+} , Zn^{2+}) и низкотемпературным методом для десорбции нефтепродуктов, которая осуществлялась обработкой сорбента при 250 °С в течение 1–2 ч.

Для регенерированного сорбента определялась степень извлечения нефтепродуктов из воды. Было проведено три цикла «накопление – регенерация» с последующей оценкой сорбционных свойств на модельных растворах, содержащих $\text{Cu}^{2+}=3$ мг/л, $\text{Zn}^{2+}=3$ мг/л и масло И-20А=100 г/л (таблица 3).

Таблица 3 – Эффективность очистки ($\text{Э}_{\text{оч}}$) от ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} и масла И-20А после трех циклов регенерации

Сорбент	Цикл	$\text{Э}_{\text{оч}}$, % от Cu^{2+}	$\text{Э}_{\text{оч}}$, % от Zn^{2+}	$\text{Э}_{\text{оч}}$, % от масла И-20А
МПС-1	1	64	56	89
	2	62	55	88
	3	42	41	86
МПС-2	1	25	17	87
	2	22	16	85
	3	14	3	83
МПС-3	1	85	74	–
	2	85	72	–
	3	66	64	–

После третьего цикла регенерации эффективность очистки для МПС-1 и МПС-3 от ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} снижается на 20 %; для МПС-2 – на 50–80 % . При очистке от нефтепродуктов сорбционные материалы сохраняют свои сорбционные свойства после трех циклов регенерации и обеспечивают очистку загрязненных вод от нефтепродуктов не менее чем на 82–88 %.

Проведенные эколого-экономические расчеты показали, что капитальные затраты на производство сорбционных материалов составят 2067757 рублей, себестоимость полученных материалов – 399 руб./кг, срок окупаемости ~3 года. Рассчитан предотвращенный экологический ущерб земельным ресурсам Саратовской области, величина которого составила ≈ 30 тыс. руб./га.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Установлена возможность использования наполнителей: терморасширенного графита, окисленного графита и вспенивающего агента (порофора) при получении сорбционных материалов на основе полиэтилентерефталата и полиэтилена, обладающих достаточными физико-механическими свойствами: истираемость МПС-1 – 0,04 %, МПС-2 – 0,03 %, МПС-3 – 0,07 %, измельчаемость МПС-1 – 0,03 %, МПС-2 – 0,04 %, МПС-3 – 0,1 %, имеющих пористую структуру и функциональные карбоксильные $>\text{C}=\text{O}$ и $-\text{OH}$ группы. Плаваемость сорбентов через 24 часа составляет 100 %.

2. Определены значения адсорбционной емкости разработанных материалов, которые составили по тяжелым металлам: для МПС-1 – 0,042–0,23 мг/г,

для МПС-2 – 0,02–0,24 мг/г, для МПС-3 – 0,045–0,26 мг/г, по нефтепродуктам: для МПС-1 – 14 г/г, для МПС-2 – 8 г/г. Максимальная эффективность очистки в статических условиях составляет: от ионов Cu^{2+} – 83 %, от ионов Zn^{2+} – 72 %, от нефтепродуктов – 98 % . Поглощение катионов металлов сорбционными материалами происходит не только за счет физической адсорбции, но и за счет хемосорбции в результате ионного обмена. Установлено, что материалы МПС-1, МПС-2 можно применять для сбора нефтепродуктов с поверхности воды с эффективностью очистки до 99 %.

3. Получены регрессионные уравнения, адекватно описывающие процесс очистки вод от ионов меди Cu^{2+} , цинка Zn^{2+} и нефтепродуктов в зависимости от параметров процесса сорбции и состава сорбционного материала.

4. Установлены параметры проведения процесса очистки воды от ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} и нефтепродуктов: масса сорбента – 1 г на 100 мл раствора; время сорбции: 3 ч для тяжелых металлов и 0,5 ч – для нефтепродуктов; температура 20–30 °С.

5. Определена степень токсичности полученных сорбентов для биологических объектов. Результаты проведенных исследований показали, что сорбционные материалы МПС-1 и МПС-2 относятся к слаботоксичным материалам, а МПС-3 – к среднетоксичным.

6. Предложена технологическая схема изготовления сорбционных материалов из отходов термопластов. Проведена апробация разработок на предприятиях Саратовской области.

7. Предложены способы регенерации сорбентов путем обработки 5 % раствором HCl в течение 3 часов с последующей декантацией промывной жидкости и сушкой гранул в сушильном шкафу при 120 °С в течение 1,5 ч (для десорбции ионов Cu^{2+} , Zn^{2+}) и низкотемпературным методом – для десорбции нефтепродуктов, которая осуществлялась обработкой сорбента при 250 °С в течение 1–2 ч.

8. Дано эколого-экономическое обоснование процесса изготовления сорбционных материалов из отходов термопластов, установлено, что капитальные затраты на производство сорбционных материалов составят 2067757 руб., себестоимость полученных материалов – 399 руб./кг, срок окупаемости ~3 года. Рассчитан предотвращенный экологический ущерб земельным ресурсам Саратовской области, величина которого составила ≈ 30 тыс. руб./га.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Карпенко, А.В. Использование отходов термопластов для создания сорбционных материалов [Текст] / А.В. Карпенко, Е.А. Татаринцева, Л.Н. Ольшанская // Экология и промышленность России. – 2012. – № 3. – С. 24–25.

2. Карпенко, А.В. Утилизация гальванических шламов предприятий Саратовского региона [Текст] / Е.А. Татаринцева, А.В. Карпенко, Л.Н. Ольшанская // Пластические массы. – 2013. – № 2. – С. 62–64.

3. Карпенко, А.В. Использование шламов гальванических производств при изготовлении товаров народного потребления [Текст] / А.В. Карпенко, Е.А. Татаринцева, Л.Н. Ольшанская, И.Г. Шайхиев // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 8. – С. 99–102.

4. Карпенко, А.В. Модификация отходов термопластов как способ получения адсорбционных материалов [Текст] / А.В. Карпенко, Е.А. Татаринцева, В.А. Лемаев, Л.Н. Ольшанская // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2013. – № 1. – С. 273–277.

В зарубежных изданиях:

5. Карпенко, А.В. Вспененный сорбционный материал из вторичного ПЭТ [Текст] / Е.А. Татаринцева, А.В. Карпенко, А.В. Ильина // Эколого-правовые и экономические аспекты техногенной безопасности регионов: материалы V Международной научно-практической конференции при участии молодых ученых и студентов (г. Харьков, 20–22 октября 2010 г.). – Харьков: ХНАДУ, 2010. – С. 388–390.

6. Карпенко, А.В. Изучение физико-механических свойств адсорбционных материалов из отходов пластмасс [Текст] / Е.А. Татаринцева, А.В. Карпенко, А.В. Ильина // Эколого-правовые и экономические аспекты техногенной безопасности регионов: Материалы VI Международной научно-практической конференции (г. Харьков, 19–21 октября 2011 г.). – Харьков: ХНАДУ, 2011. – С. 334–337.

7. Карпенко, А.В. Сорбционный материал из вторичного полиэтилентерефталата [Текст] / Е.А. Татаринцева, А.В. Карпенко, А.В. Ильина // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета: сборник научных трудов. – Харьков: ХНАДУ, 2011. – Вып. 52. – С. 125–127.

8. Карпенко, А.В. Применение отходов полиолефинов для создания сорбционных материалов [Текст] / Е.А. Татаринцева, А.В. Карпенко, Л.Н. Ольшанская // Эколого-правовые и экономические аспекты экологической безопасности регионов: материалы VII Международной научно-практической конференции при участии молодых ученых (г. Харьков, 27–19 октября 2012 г.). – Харьков: ХНАДУ, 2012. – С. 217–219.

В других изданиях:

9. Карпенко, А.В. Новый сорбционный материал из вторичного ПЭТФ [Текст] / Е.А. Татаринцева, А.В. Карпенко, А.В. Ильина // Экология: синтез естественнонаучного, технического и гуманитарного знания: материалы Всероссийской научно-практической конференции (г. Саратов, 19–22 октября 2010 г.). – Саратов: СГТУ, 2010. – С. 254–257.

10. Карпенко, А.В. Основные направления утилизации отходов полиэтилентерефталата [Текст] / Е.А. Татаринцева, А.В. Карпенко, А.В. Ильина, Т.Ю. Хомутова // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: доклады Международной конференции «Композит–2010». – Саратов: СГТУ, 2010. – С. 51–54.

11. Карпенко, А.В. Свойства сорбционных материалов из модифицированных вторичных полимеров [Текст] / Е.А. Татаринцева, А.В. Карпенко, Л.Н.

Ольшанская // Экология: синтез естественнонаучного, технического и гуманитарного знания: материалы II Всероссийского научно-практического форума (г. Саратов 06–11 октября 2011 г.). – Саратов: СГТУ, 2011. – С. 299–301.

12. Карпенко, А.В. Физико-механические свойства фильтрующих материалов из отходов пластмасс [Текст] / Е.А. Татаринцева, А.В. Карпенко, А.В. Ильина // Экология – образование, наука, промышленность и здоровье: сборник докладов IV Международной научно-практической конференции. – Белгород: БГТУ, 2011. – Ч. 1. – С. 174–176.

13. Карпенко, А.В. Новый способ получения сорбционного материала из отходов термопластов [Текст] / А.В. Карпенко, Е.А. Татаринцева, Л.Н. Ольшанская // Региональные экологические проблемы: материалы межрегиональной научно-практической конференции (г. Белокуриха, 27–29 сентября 2012 г.). – Барнаул: Издательство АлтГТУ, 2012. – С. 40–13.

14. Карпенко, А.В. Новые материалы из отходов термопластов для очистки сточных вод [Текст] / И.В. Долбня, А.В. Карпенко, Е.А. Татаринцева, Л.Н. Ольшанская // Экологические, экономические, социальные и правовые аспекты устойчивого развития: тезисы докладов Российской студенческой научно-практической конференции (г. Екатеринбург, 25 июня – 2 июля 2012 г.). – Екатеринбург, 2012. – С. 110–113.

15. Карпенко, А.В. Сорбционный материал из отходов полиэтилентерефталата [Текст] / А.В. Карпенко, Е.А. Татаринцева // Участники школы молодых ученых и программы УМНИК: сборник трудов XXV Международной научной конференции. – Саратов: СГТУ, 2012. – С. 262–263.

16. Карпенко, А.В. Получение фильтрующих материалов из отходов пластмасс для очистки воды [Текст] / А.В. Карпенко, Е.А. Татаринцева, Е.А. Бухарова, В.А. Лемаев, И.В. Долбня, Л.Н. Ольшанская // Энергосбережение и экология в жилищно-коммунальном хозяйстве и строительстве городов: сборник статей Международной научно-практической конференции. – Белгород: БГТУ, 2012. – С. 365–371.

17. Карпенко, А.В. Модификация термопластов как способ создания сорбционных материалов [Текст] / А.В. Карпенко, Е.А. Татаринцева, В.А. Лемаев, Л.Н. Ольшанская // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: доклады Международной конференции «Композит–2013» – Саратов: СГТУ, 2013. – С. 338–340.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю признательность и благодарность своему научному руководителю к.т.н., доценту Е.А. Татаринцевой и заведующей кафедрой ЭКОС д.х.н., профессору Л.Н. Ольшанской за участие в обсуждении полученных результатов; инженеру кафедры Р.Ш. Валиеву и к.т.н. Русских М.Л. за техническую помощь в организации эксперимента.

Карпенко Андрей Вадимович

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ
ПРОИЗВОДСТВЕ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД
ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И НЕФТЕПРОДУКТОВ**

Специальность 03.02.08 – экология (в химии и нефтехимии)

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

Компьютерная верстка Т.А. Антиповой

Сдано в производство 25.11.13. Формат 60x84 ¹/₁₆
Бумага типогр. № 1. Печать трафаретная. Шрифт Times New Roman Cyr.
Усл. печ. л. 1,4. Уч.-изд л. 1,18. Заказ № 2391. Тираж 100.

Пензенский государственный технологический университет.
440039, Россия, г. Пенза, пр. Байдукова/ул. Гагарина, 1^а/11

