

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Разработка способа получения сорбента на основе отработанных нефтепродуктов

Студент

Е.А. Вершинина

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., доцент, И.В. Цветкова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2021

Аннотация

Целью данной выпускной квалификационной работы является разработка сорбентов на основе отработанных катализаторов для очистки водных стоков от органических веществ.

Задачи работы – разработать рецептуры и приготовить сорбенты, провести анализ методом тонкослойной хроматографии, испытать на извлечение водорастворимых и частично растворимых органических веществ, а также на способность сбора нефти с поверхности водоема.

Объект исследования – сорбенты, полученные на основе отработанных катализаторов, содержащих Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , и отработанного моторного и трансмиссионного масел.

В экспериментальной части представлены рецептура приготовления сорбентов и результаты испытаний:

- методом тонкослойной хроматографии, в котором рассмотрен переход катионов металла из сорбента в раствор;
- испытание на извлечение водорастворимых и частично растворимых органических веществ, в котором рассмотрена сорбционная способность сорбентов;
- испытание сорбентов на способность сбора нефти с поверхности водоема, в котором рассмотрены их коагуляционные свойства.

Таким образом, показано, что данные сорбенты можно использовать для очистки водных стоков от органических соединений, а также в качестве коагулянта при разливах нефти на водных поверхностях.

Выпускная квалификационная работа состоит из пояснительной записки на 54 страницах, введения, литературного обзора, включающая 1 рисунок, 18 таблиц, экспериментальную и расчетную часть, списка из 35 ссылок, включающего 7 иностранных источников, графической части на 1 листе формата А4.

Abstract

The title of the senior thesis is "The development of method for obtaining some sorbent for waste oils". It is devoted to sorbents based on spent catalysts for the purification of aqueous runoff from organic substances.

The graduation work consists of the introduction, the explanatory note on 54 pages, including 1 figures, 18 tables, the list of 35 references, including 7 foreign sources, and the graphic part on 1 A4 sheet.

The object of the graduation work is sorbents obtained on the basis of spent catalysts, containing Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , and used engine and transmission oils.

The subject of the graduation work is purification of water waste from organic compounds.

The issues of sorbents, their characteristics, the extraction of water-soluble and partially water-soluble organic substances, oil spillage recovery are highlighted in the project's general part.

The special part of the project gives details about the method of thin-layer chromatography, in which the transition of metal cations from the sorbent to the solution is considered. The development is done by testing for the extraction of water-soluble and partially water-soluble organic substances and testing sorbents for the ability to collect oil from the surface of a reservoir.

The efficiency of the decisions made is given ground. The technology used corresponds to safety regulations.

Содержание

Введение.....	5
1.1 Сорбенты применяемые для очистки поверхности от нефти и ее продуктов	7
1.2 Способы очистки поверхности воды от нефти и нефтепродуктов	12
1.3 Хроматографические методы исследования	13
1.3.1 Тонкослойная хроматография	13
1.3.2 Бумажная хроматография	18
1.3.3 Газожидкостная хроматография.....	19
1.3.4 Парофазный газохроматографический метод.....	24
1.4 Измерение поверхностного натяжения	24
2 Патентный поиск.....	27
3 Экспериментальная часть.....	31
3.1 Способ приготовления сорбента	31
3.2 Испытания методом тонкослойной хроматографии	32
3.3 Испытание на извлечение водорастворимых и частично растворимых органических веществ	36
3.4 Испытание сорбентов на способность сбора нефти с поверхности водоема.....	37
3.5 Результаты исследований.....	43
4 Расчет шнекового смесителя.....	45
4.1 Материальный баланс.....	45
4.2 Расчет диаметра шнека.....	46
4.3 Расчет винта и мощности	47
4.4 Расчет мощности	48
Заключение	51
Список используемых источников.....	52
Приложение А Шнековый смеситель	56
Приложение Б Результаты хроматографических исследований.....	57

Введение

В современном мире проблема очистки сточных вод имеет все большую актуальность, в том числе и в России. С каждым днем количество потребления воды увеличивается, большая часть которой становится загрязненной самыми различными веществами. При их попадании в окружающую среду экологии наносится колоссальный ущерб, и поэтому водные стоки подлежат обязательной очистке. Для этого необходимо использовать специальное оборудование и технологические комплексы, с помощью которых становится возможным регулировать количество веществ, поступающих в окружающую среду и удерживать их в пределах нормы.

Сточные воды подразделяют на следующие категории: технологические, хозяйственно – бытовые, поверхностные [22].

Существуют различные способы очистки сточных вод: механический, физико-химический, химический, биологический [22].

На выбор способа очистки вышеуказанных методов оказывает влияние вредность вещества и характер загрязнения. Так же в некоторых случаях может быть применен комплекс методов. Процесс очистки предполагает обработку осадка и обеззараживание сточных вод перед их сбросом в водоем [14].

Механический способ очистки производится за счет отстаивания и фильтрования нерастворимых соединений различной степени дисперсности. Для этих целей обычно используют решетки, песчаные фильтры, отстойники и так далее.

Помимо нерастворимых соединений, существуют вещества, которые имеют плотность, меньше плотности воды и могут удерживаться на поверхности сточных воды (нефть, масла, жиры, полимеры и другие). Такие соединения задерживаются уловителями, либо выжигают.

Наиболее эффективными для очистки водных стоков являются химические и физико-химические методы. Самые распространенные

химические способы – нейтрализация и окисление. В случае нейтрализации в сточные воды вводят специальные химические вещества, которые нейтрализуют щелочей или кислоты. В случае окисления вводят специальные окислители, с помощью которых воды освобождаются от вредных компонентов. При физико-химической очистке обычно используют:

- коагуляцию – процесс уменьшения дисперсности вещества [27];
- сорбцию – способность веществ поглощать загрязнения;
- флотацию – способ разделения частиц, основанный на различной смачиваемости веществ водой [2].

Для очистки коммунально-бытовых сточных вод и стоков целлюлозно-бумажных, нефтеперерабатывающих и пищевых промышленных предприятий используют биологический метод. Он основан на введении специальных микроорганизмов, которые развиваются благодаря поглощению органических и неорганических соединений [14].

В последние годы разрабатываются новые эффективные методы очистки сточных вод: электрохимические, мембранные, магнитные, радиационные и т.д.

Целью данной работы является разработка сорбентов на основе отработанных катализаторов для очистки водных стоков от органических веществ.

Задачами данной работы являются:

- Разработать рецептуры приготовления сорбентов;
- Приготовить сорбенты на основе отработанных катализаторов и нефтяных масел;
- Анализировать сорбенты на тонкослойной хроматографии;
- Испытать на извлечение водорастворимых и частично растворимых органических веществ, сбора нефти при разливах в водоемах.

1 Литературный обзор

1.1 Сорбенты применяемые для очистки поверхности от нефти и ее продуктов

Промышленные и бытовые стоки являются, как правило много компонентными. В них содержатся нефтепродукты, катионы цветных и тяжелых металлов и взвешенные частицы. Это требует для очистки промышленных стоков применение сорбентов с ионообменными свойствами. Нефть и ее продукты в сточных водах находятся в эмульгированном состоянии и являются нерастворимыми. После удаления механическим или физико-химическим методами очистки основной части нефтепродуктов с поверхности целесообразно использовать сорбционный метод для доочистки. В качестве сорбентов могут использоваться различные органические, неорганические, минеральные вещества природного и искусственного происхождения. Такими веществами могут быть: керамзит, антрацит, диатомит, синтетические смолы, химические волокна и другие. Чаще всего используется активированный уголь, так как он обладает повышенной сорбционной способностью. Их недостатком является высокая стоимость и необходимость регенерации.

Эффективность поглощения нефти зависит от химического сродства материала сорбента и поглощаемой жидкости и от структуры материала. Поглощение происходит за счет смачивания нефтью поверхности сорбента. Нефть проникает в поры и заполняет пустое пространство под действием определенных сил [26].

На сегодняшний день существует много различных вариантов сорбентов для сбора нефти и ее продуктов:

Синтетические сорбенты.

Широкое распространение получили сорбенты синтетического происхождения. Они мало используются в России, так как имеют высокую

стоимость. Среди синтетических, известны материалы на основе полипропилена, пенополистирола, пенополиуретана и другие. Особенностью сорбентов на их основе является возможность изменять их пористую структуру в очень широких диапазонах при одном и том же строении.

Достоинством полипропилена считается его высокая экологическая безопасность. Он не имеет запаха, цвета, вкуса, не выделяет вредные вещества при эксплуатации, легко сжигается, обладает высокой химической устойчивостью и селективностью. Сорбенты из полипропилена способны поглощать жидкости на поверхности, в то время как другие сорбенты, такие как, например, переработанной целлюлозы, вермикулита, глины, перлита, торфа фактически поглощают жидкости в сам материал. Применение полипропиленовых сорбентов и изделий из них позволяет создать единую систему экологического обслуживания объектов не только в случаях ликвидации аварийных разливов, но и эффективно использовать как систему предупреждения попадания нефтепродуктов в виде разливов, проливов и протечек в окружающую среду от стационарных локальных источников загрязнений на любых предприятиях и объектах. Предупредить попадание нефтепродуктов в природную среду могут сорбционные изделия - маты на основе нетканого сорбента, который обладает комплексом специальных свойств. Такие боны обладают высокими сорбирующими показателями, достаточной удерживающей способностью, прочностью, неограниченной плавучестью на поверхности воды, упругостью, а также восстанавливаются при механических нагрузках [28].

Их недостатком является то, что их необходимо вовремя собирать и утилизировать. Иначе использованный сорбент опускается на дно водоема или дождем смывается по поверхности. В труднодоступных, водных и заболоченных местах возможность их сбора для утилизации существенно ограничена. Кроме того, по сравнению с природными сорбентами эффективность к поглощению углеводородов у синтетических сорбентов в 5-10 раз выше, но и стоимость на порядок больше.

Биосорбенты.

Под данным понятием подразумеваются сорбенты, в основу которых входят микроорганизмы, которые обеспечивают биологическое разложение нефти и нефтепродуктов. Одним из таких сорбентов является специально подготовленный торф с мобилизованными клетками бактерий. Такой сорбент способен работать при температуре окружающей среды от минус 25 °С до плюс 50 °С. Он слабочувствителен к содержанию кислорода, способен к биоразложению нефти после зимнего периода, при этом не является патогенным для человека и животных [16].

Так же существует широкое применение полилактида и его сополимеров. Для его получения обычно используют полимеризацию лактида, а сам лактид получают из олигомера.

Сорбенты на основе природных материалов.

Одним из таких является сорбент на основе минеральных носителей, преимущественно алюмосиликатных. Природные сорбенты, которые применяют в современных методах очистки, должны обладать высокой сорбционной емкостью и необходимой прочностью. Широкое распространение получили цеолиты, перлит и другие. Однако, природные алюмосиликаты не обладают высокой адсорбционной способностью, поэтому их подвергают модификации поверхностно-структурных характеристик с целью придания им олефиновых свойств. Он может быть использован для очистки водных поверхностей, почвы и твердых поверхностей от нефтепродуктов. Недостатком данного сорбента будет являться снижение ионообменных свойств из-за применения гидрофобизирующих агентов. Так же это может приводить к вторичному загрязнению очищаемой воды [18].

Кроме традиционных материалов, таких как угли и керамзит известно применение апатита в качестве сорбента. Недостатком данного способа очистки является ограниченное количество сырья, необходимость осуществления транспортировки сорбента к месту очистки, его

складирование, потребность в регенерации и утилизации отработанного материала [5].

Сорбенты на основе отходов древесины.

Отходы образующиеся при переработке древесины, могут использовать как продукты для приготовления сорбентов на их основе. Существуют магнитные сорбенты на основе коры сосны. Основная часть переработки древесины сжигается, но при ее переработке с модификаторами, можно получить сорбент для сбора нефти и нефтепродуктов. Для их удаления эффективным способом обладают сорбенты с магнитными свойствами, так как процесс протекает благодаря магнитной сепарации [13].

Так же в качестве сорбентов могут использоваться опилки. Способность к сбору нефтяной пленки определяется от размера опилок и его гидрофобности. Эти значения можно изменить в ходе обработки сырья различными веществами.

Установлено, что при воздействии минеральных веществ на опил, повышается нефтеемкость и гидрофобность исходного сырья. Характер и влияние на эти показатели отражены в таблице 1.

Таблица 1 – Характер и влияние минеральных веществ на нефтеемкость и гидрофобность [2]

Реагент	Концентрация реагента, %	Гидрофобность, %	Нефтеемкость, кг/кг	Увеличение нефтеемкости, %
Исходный опил	-	50	4,3	
HCl	10	50	5,0	16
H ₃ PO ₄	10	70	5,3	23
HNO ₃	10	60	4,4	2
H ₂ SO ₄	10	80	6,6	53
H ₂ SO ₄	25	70	5,0	16
NaOH	10	30	5,0	16

Сорбенты на основе растительного сырья и животного происхождения.

Так как на сегодняшний день, экология занимает одну из приоритетных позиций для промышленных производств, то большую перспективу приобретают органические сорбенты, получаемые из возобновляемого растительного сырья. Они являются органической частью экосистемы и соответствуют в наибольшей степени международным экологическим требованиям. Примерами таких сорбентов, обладающих высокими адсорбционными свойствами и гидрофобностью, служат отходы сельскохозяйственных культур, сфагновые мхи и другие [21].

Один из таких сорбентов получают из стержней кукурузных початков. Его относят к целлюлозосодержащему сырью, так как его пространственная структура является губчатой. Он обладает высокой гидрофобностью и при контакте с жирной пленкой на поверхности воды, происходит селективное впитывание только жира. Отработанный сорбент не требует затрат на регенерацию, может быть использован в качестве ценного корма для животноводства и находит широкое применение в составе зерностержневых кормосмесей в качестве источника клетчатки, наполнителя премиксов и так далее [20].

Так же существует различные патенты на производства сорбентов, в основе приготовления которого используются жмых. Он является отходом при переработке различных пищевых продуктов, таких как семена тыквы, арбуза и других [11].

В качестве гидрофобного сорбента для очистки амбаров от нефти и нефтепродуктов при бурении скважин, а также для очистки нефтеловушек на базах производственного обслуживания, в управлениях технологического транспорта, на нефтеперерабатывающих заводах используется кожевенная пыль, стружка [21].

Углеродные сорбенты.

В зависимости от размера пор гранулированные угли с успехом могут быть использованы для извлечения из воды загрязнений с различным

размером молекул, грубодисперсных примесей и смесей полидисперсного состава (бытовые сточные воды) [21].

1.2 Способы очистки поверхности воды от нефти и нефтепродуктов

Так как проблема разлива нефти является очень острой на сегодняшний день, существует множество разнообразных способов, которые основываются на физико-химическом, механическом, термическом и биологическом методах. Выбор метода основывается на месте разлива и его характере. Пленки, имеющие повышенную толщину обычно удаляют механическими способами, но для удаления тонких пленок, такие методы неприемлемы [12].

Механические способы очистки заключаются в сборе нефти с водной поверхности с помощью боновых заграждений, насосов и других приспособлений, которые находятся на специально оборудованных судах. Плавающие заграждения имеют различный вид и могут быть постоянной плавучести, надувные, приливные, всплывающие и другие. Они изготавливаются из специальной ткани, которая обладает высокой прочностью и устойчива к нефти. Они служат для концентрирования сбора нефтяной пленки. К недостатку данного метода можно отнести невозможность удаления тонких нефтяных пленок [3].

К физико-химическому методу относят применение различных сорбентов и химических веществ. Взаимодействие с химическими реагентами позволяет раздробить нефтяную пленку, что приводит к диффузии нефти в воде, тем самым ускоряя процесс разрушения нефтяной пленки. Так же в качестве диспергентов используют поверхностно-активные вещества, большинство из которых являются высокотоксичными соединениями, что приводит к негативному воздействию на морские организмы. Их применение должно быть обосновано и сведено к минимуму. Так, для ликвидации последствий выброса на Deepwater Horizon в

Мексиканском заливе использовался химический диспергатор Corexit [34]. Использование данного диспергатора может привести к развитию почечной недостаточности у людей и даже летальному исходу [30]. Кроме того, исследование показало крайнюю степень токсичности данного вещества для морской фауны [29].

Термический метод основан на выжигании большой толщины слоя нефти, до образования эмульсии с водой. Данный метод неэффективен, в случае если толщина нефтяного слоя на водной поверхности составляет менее 3 мм.

Биологический метод основан на применении углеводородокисляющих микроорганизмов, которые способны приводить к естественному процессу разложения нефтяной пленки. Данный метод деградации углеводородов используется тогда, когда их содержание в объектах окружающей среды невелико для использования механических средств сбора, а с другой стороны, слишком велико, чтобы использовать земли и воду в хозяйственных целях без очистки.

1.3 Хроматографические методы исследования

1.3.1 Тонкослойная хроматография

При изучении свойств сорбента применялись хроматографические методы анализа: тонкослойная и газожидкостная хроматография, в том числе парофазный метод.

Тонкослойная хроматография – это метод хроматографии, используемый для разделения смесей. Она воспроизводится на листе, изготовленном из стекла, пластика или алюминиевой фольги, который покрыт тонким слоем адсорбирующего материала, обычно силикагеля, оксида алюминия или целлюлозы (промокатальной бумаги). Такой слой сорбента известен как неподвижная фаза. После нанесения образца на пластину, растворитель или смесь растворителей (известная как подвижная

фаза) всасывается в пластину за счет капиллярного действия. Поскольку разные вещества поднимаются по пластине для тонкослойной хроматографии с разной скоростью, достигается разделение.

Тонкослойная хроматография может использоваться для: отслеживания хода реакции, идентификации соединений, присутствующих в данном веществе, определения чистоты вещества. Разделение соединений основано на конкуренции растворенного вещества и подвижной фазы за места связывания на неподвижной фазе. Например, если в качестве стационарной фазы используется силикагель с нормальной фазой, его можно считать полярным. Учитывая два соединения, которые различаются по полярности, более полярное соединение имеет более сильное взаимодействие с диоксидом кремния и, следовательно, более способно отводить подвижную фазу из мест связывания [35].

В качестве твердой фазы тонкослойная хроматография использует тонкую стеклянную пластину, покрытую либо оксидом алюминия, либо силикагелем. Подвижная фаза – это растворитель, выбранный в соответствии со свойствами компонентов смеси. Принцип тонкослойной хроматографии заключается в распределении соединения между твердой фиксированной фазой (тонкий слой), нанесенной на стеклянную или пластиковую пластину, и жидкой подвижной фазой (элюирующий растворитель), которая движется по твердой фазе. Небольшое количество соединения или смеси наносят на начальную точку чуть выше дна пластинки для тонкослойной хроматографии [35].

Затем пластина проявляется в проявочной камере, которая заполнена растворителем, чуть ниже уровня, на котором был нанесен образец. Растворитель всасывается сквозь частицы на пластине за счет капиллярного действия, и по мере того, как растворитель перемещается по смеси, каждое соединение либо остается в твердой фазе, либо растворяется в растворителе и перемещается вверх по пластине. Поднимается ли соединение вверх по тарелке или остается, зависит от физических свойств этого индивидуального

соединения и, таким образом, зависит от его молекулярной структуры, особенно функциональных групп. Соблюдается правило растворимости «Подобное растворяется в подобном». Чем больше физические свойства соединения схожи с подвижной фазой, тем дольше оно будет оставаться в подвижной фазе. Подвижная фаза будет переносить наиболее растворимые соединения дальше всего на пластину для тонкослойной хроматографии [35].

Поведение отдельного соединения в тонкослойной хроматографии характеризуется величиной, известной как R_f , и выражается в виде десятичной дроби. R_f рассчитывается путем деления расстояния, от начальной точки до центра пятна, на расстояние от начальной точки до фронта растворителя.

Значение R_f является постоянным для каждого компонента только при идентичных экспериментальных условиях. Это зависит от ряда факторов, таких как:

Природа сорбента.

Разные сорбенты дают разное значение R_f для одного и того же растворителя. Воспроизводимость возможна только для данного сорбента с постоянным размером частиц. Перед использованием пластины следует хранить над силикагелем в эксикаторах, а образец следует наносить быстро, чтобы водяной пар в атмосфере не адсорбировался пластиной. Из-за трудностей, связанных с процедурами активации, гораздо лучше использовать пластины, хранящиеся при комнатной температуре, и не активировать их.

Подвижная фаза.

Включает растворитель (или смесь растворителей). Выбранный растворитель должен быть химически инертным, максимально чистым и не содержать твердых частиц. Только тогда могут развиваться пятна тонкослойной хроматографии. Для каждого эксперимента лучше приготовить свежий растворитель, особенно если он является летучим

веществом. Следует строго контролировать чистоту и количество смешанного растворителя [8].

Пластины.

Они инертны или стабильны по своей природе. Обычно, при проведении эксперимента используют готовые пластины. Стандартная толщина пластины для тонкослойной хроматографии – 250 мкм. Если толщина меньше 200 мкм, то значение R_f могут значительно различаться. В отдельных соединениях слои могут иметь большую или меньшую толщину. пластины для тонкослойной хроматографии обычно коммерчески доступны со стандартными диапазонами размеров частиц для улучшения воспроизводимости. Их получают путем смешивания сорбента, такого как силикагель, с небольшим количеством инертного связующего, такого как сульфат кальция (гипс) и воды. Эта смесь распределяется в виде густой суспензии на нереагирующем несущем листе, обычно на стекле, толстой алюминиевой фольге или пластике. Полученную пластину сушат и активируют нагреванием в печи в течение 30 минут при 110 °C. Толщина слоя сорбента обычно составляет около 0,1-0,25 мм для аналитических целей и около 0,5-2,0 мм для препаративной тонкослойной хроматографии [35].

Температура.

Хотя точный контроль температуры не требуется, камеру следует держать вдали от источников тепла, прямых солнечных лучей и так далее. При повышении температуры летучие растворители испаряются быстрее, растворители текут быстрее, а значения R_f обычно немного снижаются.

Камера тонкослойной хроматографии.

Здесь происходит процедура тонкослойной хроматографии. Он удерживает частицы пыли от процесса и не позволяет растворителю испаряться. Поэтому очень важно, чтобы крышка плотно прилегала к камере. Для правильного размытия пятен внутри этой камеры поддерживается однородная среда [21]. Лучше всего условия насыщения достигаются при использовании небольших резервуаров с бумажными вкладышами и

достаточным количеством растворителя, а также путем подготовки резервуара перед запуском пластин [8].

Масса образца.

Увеличение массы образца на планшете часто приводит к увеличению R_f вещества, особенно если он обычно остается в системе. Однако, если пластина сильно перегружена, это также приведет к появлению пятна хвоста и будет иметь эффект очевидного уменьшения значения R_f . Эти две ситуации обычно легко отличить по интенсивности пятна [35].

Преимущества тонкослойной хроматографии:

- Разделенные пятна тонкослойной хроматографии могут быть визуализированы без каких-либо проблем.
- Этот процесс хроматографии экономичен по сравнению с другими методами.
- Его можно использовать для ряда соединений, и это не займет много времени.
- Этот процесс намного проще, чем другие методы.
- Тонкослойная хроматография упрощает анализ стандартов чистоты любого данного соединения.
- Некоторые соединения можно легко выделить с помощью тонкослойной хроматографии.

Недостатки тонкослойной хроматографии:

- Так как процедура тонкослойной хроматографии имеет высокий предел обнаружения, это значит, что для экспериментов с более низким пределом ее провести нельзя.
- Пластины, используемые в тонкослойной хроматографии, не обладают более протяженной стационарной фазой.
- Воспроизведение результатов в тонкослойной хроматографии является сложной задачей.

- Тонкослойная хроматография ограничивается качественным анализом и не может использоваться для количественного анализа.
- Длина разделения также ограничена по сравнению с другими методами хроматографии.
- Здесь процесс не происходит в закрытой системе. Следовательно, такие аспекты, как температура и влажность, могут повлиять на результаты, сделав их неточными [8].

1.3.2 Бумажная хроматография

Бумажная хроматография в аналитической химии – метод разделения растворенных химических веществ за счет использования различных скоростей перемещения по листам бумаги. Это недорогой, но эффективный аналитический инструмент, требующий очень небольшого количества материала [33].

Метод заключается в нанесении образца в виде пятна на линию старта фильтровальной бумаги. Затем ее погружают в хроматографическую камеру с растворителем, в котором компоненты смеси растворимы в различной степени. Растворитель проникает в бумагу за счет капиллярного действия и, проходя над пятном образца, уносит с собой компоненты. Скорость движения исследуемого образца и его разделение зависит от растворимости компонентов. Прежде чем они достигнут дальнего края бумаги, оба растворителя испаряются, и местоположение разделенных компонентов идентифицируется, обычно путем применения реагентов, которые образуют окрашенные соединения с разделенными веществами. Разделенные компоненты появляются в виде отдельных пятен на пути растворителя. Если растворитель, текущий в одном направлении, не может удовлетворительно разделить все компоненты, бумагу можно повернуть на 90 ° и повторить процесс, используя другой растворитель [33].

Бумажная хроматография стала стандартной практикой для разделения сложных смесей аминокислот, пептидов, углеводов, стероидов, пуринов и длинного списка простых органических соединений.

1.3.3 Газожидкостная хроматография

Газовая хроматография – это вид хроматографии, который используют для описания аналитических разделений, используемых для анализа летучих веществ в газовой фазе. В данном случае компоненты анализируемого образца растворяются в растворителе и испаряются. Это необходимо, для того, чтобы разделить вещества между двумя фазами: неподвижной и подвижной фазой. Подвижная фаза представляет собой химически инертный газ, который служит для переноса молекул анализируемого вещества через нагретую колонку, т.е. она не используется для взаимодействия с анализируемым веществом. Стационарная фаза представляет собой либо твердый сорбент, называемый газожидкостной хроматографией, либо жидкость на инертном носителе, называемый газожидкостной хроматографией [31].

Ввод образца.

Порт для пробы необходим для ввода пробы в головку колонки. В современных методах впрыска часто используются нагретые отверстия для пробы, через которые проба может вводиться и испаряться почти одновременно. Калиброванный микрошприц используется для доставки образца объемом в несколько микролитров через резиновую перегородку в испарительную камеру. Для большинства разделений требуется лишь небольшая часть исходного объема пробы, и для удаления избытка пробы используется разделитель проб. Коммерческие газовые хроматографы часто допускают как отдельный, так и безраздельный ввод при чередовании между насадочными колонками и капиллярными колонками. Камера испарения обычно нагревается на 50 °C выше самой низкой точки кипения образца и затем смешивается с газом-носителем для транспортировки образца в колонку [32].

Газ-носитель.

Газ-носитель играет важную роль и варьируется в зависимости от используемого газового хроматографа. Газ-носитель должен быть сухим,

свободным от кислорода и химически инертной подвижной фазой, используемой в газовой хроматографии. Чаще всего используется гелий, потому что он безопаснее, но сравним по эффективности с водородом, имеет больший диапазон скоростей потока и совместим со многими детекторами. Азот, аргон и водород также используются в зависимости от желаемых характеристик и используемого детектора. И водород, и гелий, которые обычно используются в большинстве традиционных детекторов, таких как пламенно-ионизационный, детектор по теплопроводности и электронно-захватный детектор, обеспечивают более короткое время анализа и более низкие температуры элюирования образца из-за более высоких скоростей потока и низкой молекулярной массы. Например, водород или гелий в качестве газа-носителя дает наивысшую чувствительность с детектором по теплопроводности, потому что разница в теплопроводности между органическим паром и водородом больше, чем у другого газа-носителя. Другие детекторы, такие как масс-спектрометрия, используют азот или аргон, которые имеют гораздо большее преимущество, чем водород или гелий, из-за их более высокого молекулярного веса, в которых повышается эффективность вакуумного насоса [32].

Все газы-носители доступны в резервуарах под давлением, а регуляторы давления, манометры и расходомеры используются для тщательного контроля расхода газа. Большинство используемых источников газа должны находиться в диапазоне чистоты от 99,995 % до 99,9995 % и содержать низкие уровни кислорода и общего количества углеводородов в резервуаре. Система газа-носителя содержит молекулярное сито для удаления воды и других примесей. Ловушки – еще один вариант поддержания чистоты и оптимальной чувствительности системы, а также удаления следов воды и других загрязнений. Требуется двухступенчатое регулирование давления, чтобы минимизировать скачки давления и контролировать расход газа. Для контроля расхода газа также требовался регулятор расхода или давления на входе газа в резервуар и хроматограф.

Это относится к разному типу газа, будет использоваться другой тип регулятора. Перед подачей в испарительную камеру газ-носитель предварительно нагревается и фильтруется через молекулярное сито для удаления примесей и воды. Газ-носитель обычно требуется в системе газовой хроматографии для протекания через инжектор и проталкивания газообразных компонентов пробы на колонку газового хроматографа, которая ведет к детектору [31].

Открытые трубчатые колонны и насадочные колонки.

Открытые трубчатые колонки, также известные как капиллярные колонки, бывают двух основных форм. Первая представляет собой открытую трубчатую колонну с покрытием, а второй тип представляет собой открытую трубчатую колонну с опорным покрытием. Открытые трубчатые колонки с покрытием представляют собой капиллярные трубки, которые имеют более тонкий слой неподвижной фазы, нанесенный вдоль стенок колонки. В колонках с опорным покрытием стенки колонки сначала покрываются тонким слоем твердого сорбента, такого как диатомовая земля, материала, который состоит из одноклеточных скелетов морских растений. Затем твердый сорбент обрабатывают жидкой неподвижной фазой. Хотя колонки с опорным покрытием способны удерживать больший объем неподвижной фазы, чем колонки с покрытием, из-за большей вместимости образцов, открытые колонки с покрытием по-прежнему обладают большей эффективностью.

Большинство современных колонн с покрытием изготавливаются из стекла, но также используются нержавеющая сталь, алюминий, медь и пластик. Каждый материал имеет свои относительные достоинства в зависимости от области применения. Стекланные колонки с покрытием обладают явным преимуществом химического травления, которое обычно достигается обработкой газообразной или концентрированной соляной кислотой. Процесс травления дает стеклу шероховатую поверхность и

позволяет связанной неподвижной фазе более плотно прилегать к поверхности колонки [31].

Одним из самых популярных типов капиллярных колонок является специальная колонка, называемая открытой трубчатой колонкой с покрытием из плавленного кварца. Стенки колонок из плавленного кремнезема изготовлены из очищенного кремнезема с минимальным содержанием оксидов металлов. Эти колонны намного тоньше стеклянных, их диаметр составляет всего 0,1 мм, а длина достигает 100 м. Для защиты колонки на внешнюю сторону трубки наносится полиимидное покрытие, которое изгибается в спирали, чтобы поместиться внутри термостатированной печи газовой хроматографии. Такие колонки коммерчески доступны и в настоящее время заменяют старые колонки из-за повышенной химической инертности, большей эффективности колонки и меньших требований к размеру выборки [31].

Насадочные колонки изготовлены из стекла или металлических трубок, которые плотно набиты твердой опорой, такой как диатомит. Из-за сложности равномерной набивки трубопровода эти типы колонн имеют больший диаметр, чем открытые трубчатые колонны, и имеют ограниченный диапазон длины. В результате насадочные колонки могут достичь только около 50% эффективности сопоставимой колонки с покрытием. Кроме того, насадка из диатомита со временем деактивируется из-за полупостоянной адсорбции примесей внутри колонки. Напротив, открытые трубчатые колонны из плавленного кварца изготавливаются таким образом, чтобы практически не возникали эти проблемы с адсорбцией. К разным полям можно применять разные типы столбцов. В зависимости от типа образца одни колонки для газовой хроматографии лучше других. На рисунке 2 показаны насадочная и капиллярная колонки для газовой хроматографии.

Системы обнаружения

Детектор – это устройство, расположенное в конце колонки, которое обеспечивает количественное измерение компонентов смеси по мере их

элюирования в сочетании с газом-носителем. Теоретически любое свойство газовой смеси, отличное от газа-носителя, может быть использовано в качестве метода обнаружения. Эти свойства обнаружения делятся на две категории: объемные свойства и особые свойства. Объемные свойства, также известные как общие свойства, представляют собой свойства, которыми обладают как газ-носитель, так и аналит, но в разной степени. Конкретные свойства, такие как детекторы, измеряющие содержание азота и фосфора, имеют ограниченное применение, но компенсируют это своей повышенной чувствительностью.

Каждый детектор состоит из двух основных частей, которые при совместном использовании служат преобразователями для преобразования обнаруженных изменений свойств в электрический сигнал, который записывается в виде хроматограммы. Первой частью детектора является датчик, который размещают как можно ближе к выходу из колонки, чтобы оптимизировать обнаружение. Второй – это электронное оборудование, используемое для оцифровки аналогового сигнала, чтобы компьютер мог анализировать полученную хроматограмму. Чем раньше аналоговый сигнал преобразуется в цифровой, тем больше становится отношение сигнал, поскольку аналоговый сигнал легко восприимчив ко многим типам помех [31].

Идеальный детектор газовой хроматографии отличается несколькими характеристиками. Первое требование – адекватная чувствительность для обеспечения сигнала высокого разрешения для всех компонентов смеси. В современных приборах чувствительность детекторов находится в диапазоне от 10^{-8} до 10^{-15} г растворенного вещества в секунду. Кроме того, количество образца должно быть воспроизводимым, и многие колонки будут искажать пики, если не введено достаточное количество образца. Идеальная колонка также будет химически инертной и никоим образом не должна изменять образец. Оптимизированные колонки смогут выдерживать температуры в диапазоне от минус 200 °C до плюс 400 °C. Кроме того, такая колонка будет

иметь короткое линейное время отклика, которое не зависит от скорости потока и простирается на несколько порядков. Детектор должен быть надежным, предсказуемым и простым в эксплуатации.

1.3.4 Парофазный газохроматографический метод

Парофазный газохроматографический метод – это метод отбора проб, который включает косвенное определение летучих компонентов в жидких или твердых образцах путем анализа паровой фазы, которая находится в термодинамическом равновесии с образцом в замкнутой системе. Он используется преимущественно для определения летучих компонентов, присутствующих в следовых концентрациях. Традиционные процедуры экстракции и обогащения, такие как экстракция растворителем, перегонка с водяным паром и вакуумная перегонка, обладают недостатками, связанными с совместной экстракцией компонентов матрицы и введением посторонних веществ соединения из экстрагирующей среды. Напротив, парофазный метод дает экстракт, ограниченный летучими компонентами, которые идеально подходят для газовой хроматографии. Летучая природа пробы из свободного пространства снижает потребность в очистке и обслуживании инжектора, колонки и детектора, что сокращает время простоя прибора [32].

1.4 Измерение поверхностного натяжения

В данном исследовании применялся метод П.А. Ребиндера. Этот метод основан на пропускании в исследуемую жидкость через капилляр отдельных пузырьков газа (воздуха) или выдавливанием в нее капель другой, несмешивающейся с ней жидкости. Наибольшее избыточное давление, при котором происходит образование и отрыв пузырька или капли в жидкости пропорционально поверхностному натяжению на границе с воздухом или другой жидкостью [9].

Основной частью прибора Ребиндера является стеклянная трубка 4 с капиллярным кончиком диаметром 0,1-0,3 мм, который погружают в

исследуемую жидкость, находящуюся в ячейке 3. Ячейку помещают в термостат 5 с регулирующим и контрольным термометрами 1 и 2. Трубку 4 устанавливают так, чтобы капиллярный кончик только слегка касался поверхности жидкости, и соединяют с аспиратором 7 и манометром – тягомером 10. Образование пузырьков в исследуемой жидкости достигается просасыванием воздуха через опущенный в жидкость капилляр с помощью аспиратора, создающего разряжение пространства в пробирке над жидкостью. Степень разряжения и скорость образования пузырьков регулируют краном 8. Время образования пузырьков должно составлять 10-20 секунд. В момент отрыва пузырька и опускания столба манометрической жидкости на шкале 9 тягомера фиксируют максимальное поднятие жидкости в тягомере. Перепад высоты манометрической жидкости в тягомере между начальной высотой и конечной в момент отрыва пузырька отражает давление, при котором происходит образование и отрыв пузырька. Оно пропорционально величине поверхностного натяжения. На рисунке 1 изображена установка для измерения поверхностного натяжения [9].

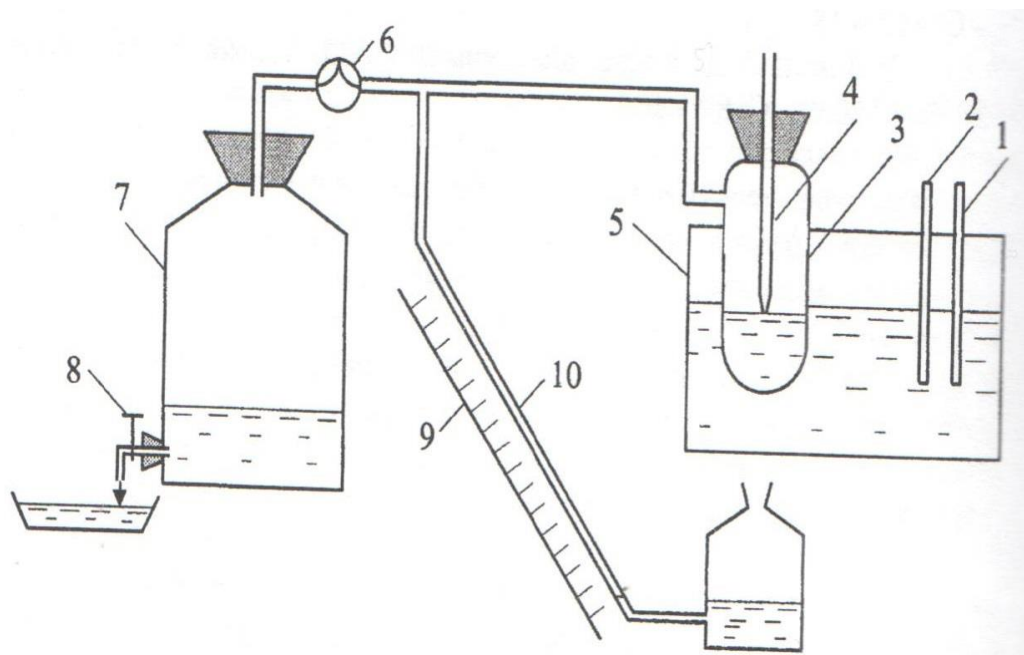


Рисунок 1 – Установка для измерения поверхностного натяжения [9]

Вывод: на основе проведенного литературного поиска установлено, что хорошей сорбционную способность проявляют твердые сорбенты типа угля. Показано, что хроматографический метод анализа является наиболее эффективным.

2 Патентный поиск

В связи с тем, что проблема разлива нефти на сегодняшний день стоит очень остро, каждый год утверждаются новые патенты на создание сорбентов. В таблице 2 представлены некоторые патенты на сорбенты, их рецептура и способ получения.

Таблица 2 – Рецептура и способ получения сорбентов

Страна публикации, регистрационный номер, классифицированный индекс	Заявитель (патентообладатель), дата публикации патента	Рецептура	Способ приготовления
РФ 2296008 B01J 20/16 B01J 20/30	Зосин А.П. Приймак Т.И. Приймак Д.В. 27.03.2013	Вермикулит, лигносульфонат, силикат натрия или калия, углеводородное топливо.	При получении сорбента, используется сочетание двух видов добавок, которым обрабатывается алюмосиликатный носитель: лигносульфонат в виде водного раствора концентрацией от 10 % до 20 % и щелочно-силикатной добавки в виде соли или водного раствора силиката калия или силиката натрия с кремнеземным модулем 2,8-4,2 в количестве от 0,2 % до 3,0 % от массы носителя. Пропитанный носитель подвергают термической обработке в термической обработке в потоке газов, образовавшихся при сгорании углеводородного топлива.

Продолжение таблицы 2

Страна публикации, регистрационный номер, классифицированны й индекс	Заявитель (патентообладатель), дата публикации патента	Рецептура	Способ приготовления
			Предпочтительной температурой термической обработки при модифицировании алюмосиликатного носителя является температура от плюс 700 °С до плюс 900 °С.
РФ 2626363 B01J20/30 B01J20/06 B01J20/22	Харлямов Д.А. Фазуллин Д.Д. Маврин Г.В. 26.07.2017	Древесное волокно, FeCl ₃ , FeCl ₂ , аммиачная вода.	Способ получения магнитного композиционного сорбента включает осаждение на поверхность древесного волокна, являющегося отходом производства МДФ плит, частиц магнетита. Процесс осаждения осуществляют аммиачной водой из раствора, содержащего смесь хлоридов трехвалентного и двухвалентного железа, под воздействием ультразвуковых колебаний с частотой 35 кГц при температуре от плюс 20 °С до плюс 30 °С. Массовое соотношение отходов древесного волокна, FeCl ₃ и FeCl ₂ составляет 10:2,23:0,99. Полученный продукт промывают водой и сушат в вакууме при 110 °С [19].

Продолжение таблицы 2

Страна публикации, регистрационный номер, классифицированны й индекс	Заявитель (патентообладатель), дата публикации патента	Рецептура	Способ приготовления
РФ 2712682 B01J 20/24	Осадченко И.М. Горлов И.Ф. Сложенкина М.И. Ранделин Д.А. Карпенко Е.В. Анлреев-Чадаев П.С. Мосолова Д.А. Анисимова Е.Ю. 27.05.2019	Пшеничные отруби	Отруби пшеничные для получения сорбента подвергали обработке водой в массовом соотношении 1:3-5 для очистки от примесей и гидратации компонентов выдерживали 30 минут, отделяли водный слой. Отмытые отруби сушили в сушильном шкафу с вентилятором в стеклянном стакане 1 час при температуре от 100 °С 105 °С до постоянной массы, измельчали, отбирали фракции 0,2-2 мм. Готовый сорбент содержал азот не менее 2,5 % с насыпной массой 0,25-0,30 г/см ³ . Выход сухих отрубей 80 %. Далее проводили испытания на сорбционную способность. Для обеспечения хороших результатов (в частности разделения твердых веществ от жидкости) процесс сорбции проводили при температуре от плюс 25 °С до плюс 35 °С. Навеску отрубей в стеклянном стакане смешали с раствором

Продолжение таблицы 2

Страна публикации, регистрационный номер, классифицированны й индекс	Заявитель (патентообладатель), дата публикации патента	Рецептура	Способ приготовления
			ионов меди и кадмия в концентрации 100 мг/л, выдерживали 4,5 часа. Затем водный слой отделили и в нем определили остаточное содержание ионов меди и кадмия.
РФ 2459660 B01J 20/22 B82B 3/00 B01J 20/30	Абдуллин И.Ш. Гафаров И.Г. Мишулин Г.М. Паскалов Г.З. Светлакова Т.Н. Усенко В.А. Шарафеев Р.Ф. 20.05.2012	Лузги зерен риса, оксид кремния.	Лузги зерен риса обрабатывают термическим путем при температуре от плюс 200°С до плюс 430°С в плазме высокочастотного разряда пониженного давления, при этом в плазмообразующий газ дополнительно подают порошок оксида кремния с размером частиц 50-250 нм, и процесс ведут при подаче плазмообразующего газа с расходом 0,04-0,08 г/с, лузги зерен риса с расходом 8-10 г/с, порошка оксида кремния с расходом 0,5-1 мг/с [17].

Вывод: на основе проведенного патентного поиска в качестве прототипа выбран сорбент, содержащий древесное волокно и хлорид железа, патент РФ 2626363.

3 Экспериментальная часть

3.1 Способ приготовления сорбента

Сорбенты готовили на основе различных отработанных катализаторов, так как они имеют адсорбционную способность, и масел. Дополнительными компонентами являлись: дренаж, Na_2SiO_3 , CaO , скорлупа яиц. Дренаж был выбран, как источник широкопористой структуры, яичная скорлупа, как источник кальцийорганических веществ. В таблице 3 описаны параметры для приготовления образцов сорбентов.

Таблица 3 – Параметры для приготовления образцов сорбентов

Параметры	№1	№2	№3	№4
Масло, г	50	50	20	30
Катализатор, г	10	10	20	20
Время выпаривания масла, ч	6	5	3	2
Температура спекания, °С	200	300	300	200
Компоненты, г:				
Дренаж,	10	10	10	10
Na_2SiO_3 ,	10	10	20	20
CaO ,	10	10	20	20
Скорлупа	10	10	10	-

Ход работы:

- С помощью мерного цилиндра измерили плотность отработанного моторного масла.
- В фарфоровую чашку внесли масло и выпаривали в течении нескольких часов.
- После выпаривания масло остудили до комнатной температуры.
- В химическом стакане смешали сухие компоненты.

– Полученную смесь смешали с выпаренным маслом и оставили спекаться в печи.

– Приготовленный сорбент смешали с силикатным клеем для придания формы и поставили сушиться в печь.

В итоге было приготовлено 4 вида сорбентов:

– Сорбент №1 содержащий катализатор на основе Fe^{2+} и отработанное моторное масло.

– Сорбент №2 содержащий катализатор на основе Ni^{2+} и отработанное трансмиссионное масло.

– Сорбент №3 содержащий катализатор на основе $\text{Fe}^{2+} + \text{Ni}^{2+}$ и отработанное моторное масло.

– Сорбент №4 содержащий катализатор на основе Mg^{2+} и отработанное моторное масло.

3.2 Испытания методом тонкослойной хроматографии

Реактивы и оборудование

- Хроматографическая камера;
- Хроматографическая бумага;
- Элюент – ацетон и соляная кислота (10:1);
- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; NiCl_2 ; CuSO_4 ; CdCl_2 ; MnSO_4 ; FeCl_3 ; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; CrCl_3 ; $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.
- Диметилглиоксим; 8-оксихинолин; ализарин; KCSN ; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$; NH_3 ; Na_2S ; KI ; NaOH ; H_2O_2 ; дитизон в CCl_4 ; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
- Анализируемые пробы 0,07 г и 0,12 г.

Ход работы:

- На хроматографическую бумагу нанесли линию старта и исследуемый образец.

- Бумагу с образцом поместили в хроматографическую камеру с элюентом и оставили до размытия пятна.
- Отметили линию финиша и просушили.
- Нанесли необходимое вещество для проведения качественной реакции и рассчитали R_f . Полученные результаты представлены в таблице 4.
- После определения расстояний от старта до финиша, от старта до пятна проводим качественные реакции на исследуемые катионы. В таблице 5-9 показаны качественные реакции и результаты исследования образцов.

Таблица 4 – Результаты хроматографии отдельных ионов металлов

K_t^{n+}	R_f	$l_{\text{ср}}$ от старта до пятная	$l_{\text{ср}}$ от старта до финиша
Co^{2+}	0,727	8,0	11,0
Zn^{2+}	0,951	9,6	10,1
Ni^{2+}	0,600	6,6	11,0
Cu^{2+}	0,477	4,8	10,07
Cd^{2+}	0,819	8,35	10,2
Mn^{2+}	0,589	6,3	10,7
Fe^{3+}	0,949	10,25	10,8
Pb^{2+}	0,804	7,8	9,7
Cr^{3+}	0,185	1,8	9,7
Al^{3+}	0,557	5,9	10,6
Bi^{3+}	0,613	6,65	10,85
Mg^{2+}	0,723	7,7	10,65

Таблица 5 – Качественные реакции

Реакция	Окрашивание
$\text{Co}^{2+} + \text{CSN}^-$	синее окрашивание
Zn^{2+} + дитизон в CCl_4	красное окрашивание
Ni^{2+} + диметилглиоксим	красное окрашивание

Продолжение таблицы 5

Реакция	Окрашивание
$\text{Cu}^{2+} + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	розовое окрашивание
$\text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-}$	желтое окрашивание
$\text{Mn}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	малиновое окрашивание
$\text{Fe}^{3+} + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	синее окрашивание
$\text{Pb}^{2+} + \text{KI}$	желтое окрашивание
$\text{Cr}^{3+} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$	синее окрашивание
$\text{Al}^{3+} + \text{ализарин}$	розовое окрашивание
$\text{Bi}^{3+} + 8\text{-оксихинолин}$	оранжевое окрашивание
$\text{Mg}^{2+} + 8\text{-оксихинолин}$	зеленое окрашивание

Таблица 6 – Результаты хроматографии исследуемых проб образца №1

Концентрация сорбента	K_t^{n+}	R_f	$l_{\text{ср}}$ от старта до финиша	$l_{\text{ср}}$ от старта до пятна
0,07 г/л	Fe^{3+}	0,735	10,2	7,5
	Pb^{2+}	0,723	10,1	7,3
	$\text{Cd}^{2+ +}$	0,615	6,5	4,0
0,12 г/л	Fe^{3+}	0,534	10,3	5,5
	Pb^{2+}	0,564	10,1	5,7
	$\text{Cd}^{2+ +}$	0,590	10,0	5,9
	Ni^{2+}	0,745	9,8	7,3

Таблица 7 – Результаты хроматографии исследуемых проб образца №2

Концентрация сорбента	K_t^{n+}	R_f	$l_{\text{ср}}$ от старта до финиша	$l_{\text{ср}}$ от старта до пятна
0,07 г/л	Fe^{3+}	0,318	11,0	3,5
	Pb^{2+}	0,722	10,1	7,3
	$\text{Cd}^{2+ +}$	0,238	11,3	2,7
0,12 г/л	Fe^{3+}	0,245	11,0	2,7
	Pb^{2+}	0,375	11,2	4,2

Продолжение таблицы 7

Концентрация сорбента	K_t^{n+}	R_f	$l_{\text{ср}}$ от старта до финиша	$l_{\text{ср}}$ от старта до пятна
0,12 г/л	Cd^{2+}	0,350	11,4	4,0
	Ni^{2+}	0,315	11,1	3,5

Таблица 8 – Результаты хроматографии исследуемых проб образца №3

Концентрация сорбента	K_t^{n+}	R_f	$l_{\text{ср}}$ от старта до пятная	$l_{\text{ср}}$ от старта до финиша
0,07 г/л	Fe^{3+}	0,441	9,3	4,1
	Pb^{2+}	0,510	9,8	5,0
	Zn^{2+}	0,46	9,5	4,4
0,12 г/л	Fe^{3+}	0,702	7,4	5,2
	Pb^{2+}	0,766	7,7	5,9
	Zn^{2+}	0,706	7,5	5,3

Таблица 9 – Результаты хроматографии исследуемых проб образца №4

Концентрация сорбента	K_t^{n+}	R_f	$l_{\text{ср}}$ от старта до пятная	$l_{\text{ср}}$ от старта до финиша
0,07 г/л	Fe^{3+}	0,704	12,5	8,8
	Pb^{2+}	0,096	12,4	1,2
0,12 г/л	Fe^{3+}	0,746	8,3	6,2
	Zn^{2+}	0,678	8,4	5,7

Вывод: Полученные испытания показали наличие катионов металлов:

- 1) В пробе образца №1 и №2 концентрацией сорбента 0,12 г/л и 0,07 г/л Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} (возможно в следовых количествах).
- 2) В пробе образца №3 концентрацией сорбента 0,12 г/л и 0,07 г/л Fe^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} .
- 3) В пробе образца №4: концентрацией сорбента 0,07 г/л Fe^{3+} , Pb^{2+} ; концентрацией сорбента 0,12 г/л Fe^{3+} , Zn^{2+} .

3.3 Испытание на извлечение водорастворимых и частично растворимых органических веществ

Ход работы:

- В плоскодонную колбу №1, № 3, №5, №7 внесли 1 мл ацетона и 100 мл воды.
- В плоскодонную колбу №2, №4, №6, №8 внесли 1,2 мл бензола и 100 мл воды.
- В колбы добавили образцы сорбентов массой 12 г.
- Через неделю отобрали пробы и провели хроматографический анализ.

Полученные хроматограммы отражены в приложение Б.

При расчете хроматограммы водного раствора ацетона с сорбентом №1 и №2 была получена концентрация 0,00397 г/мл. Начальная концентрация составляет 0,00794 г/мл. Для сорбентов №3 и №4 были получены концентрации 0,00470 г/мл и 0,00549 г/мл.

При расчете хроматограммы водного раствора бензола с сорбентом №1 и №2 была получена концентрация 0,00675 г/мл. Начальная концентрация равна 0,00964 г/мл. Для сорбентов №3 и №4 был применен парофазный метод хроматографии. Опыт проводили в присутствии добавки. Для сорбента №3 и №4 начальная концентрация составляет 0,00964 г/мл, а полученная через неделю 0,000158 г/мл и 0,0000288 г/мл.

Вывод: в ходе анализа, было установлено уменьшение концентрации:

- Ацетона: у сорбента Fe^{2+} и Ni^{2+} на 50,0 %, смесь Fe^{2+} и Ni^{2+} 40,9 %, и у Mg^{2+} 30,9 %.
- Бензола: у сорбента Fe^{2+} и Ni^{2+} на 70,0 %, смесь Fe^{2+} и Ni^{2+} 98,4 %, и у Mg^{2+} 99,7 % [7].

3.4 Испытание сорбентов на способность сбора нефти с поверхности водоема

Ход работы:

- В колбу с дистиллированной водой внесли нефть.
- Предварительно истертый в порошок сорбент поместили на поверхность пленки.
- Трехходовым краном соединили систему с атмосферой.
- В ячейку залили исследуемую жидкость так, чтобы она касалась капилляра трубки.
- Записали исходную высоту жидкости в тягомере.
- Краном изолировали систему от внешней среды.
- Открыли кран, чтобы вода вытекала из аспиратора [9].
- Зафиксировали максимальное показание тягомера. Закрыли кран.
- Провели цикл измерений $h_{исх}$ и $h_{0\text{ кон}}$ для воды и внесли в таблицу 10 и 13.
- Краном соединили систему с атмосферой, вылили жидкости из ячейки, ополоснули и просушили ее.
- Для нефти и исследуемых образцов провели по 3 измерения $h_{исх}$ и $h_{кон}$. Полученные данные внесли в таблицы 11, 12, 14 и 15.

Экспериментальная часть.

Таблица 10 – Полученные данные для воды в испытании сорбентов №1 и №2

Наименование стандартной жидкости	№	$h_{исх}$, мм	$h_{0,кон}$, мм
Вода	1	0	132
	2	3	129
	3	2	133

Вычисления для измерений с водой:

Средние значения исходного и конечного показателя тягомера:

$$\bar{h}_{0,\text{кон}} = \frac{1320 \text{ мм} + 129 \text{ мм} + 133 \text{ мм}}{3} = 131,3 \text{ мм},$$

$$\bar{h}_{\text{исх}} = \frac{0 \text{ мм} + 3 \text{ мм} + 2 \text{ мм}}{3} = 1,67 \text{ мм}.$$

Среднее значение изменения высоты столба жидкости в тягомере рассчитали по формуле 1:

$$\bar{h}_{0,n} = \bar{h}_{0,\text{кон}} - \bar{h}_{\text{исх}}, \#(1)$$

$$\bar{h}_{0,\text{в}} = 131,3 \text{ мм} - 1,67 \text{ мм} = 129,7 \text{ мм}.$$

Значение поверхностного натяжения для воды σ_0 при температуре 25°C (298K) находим по справочным данным: $\sigma_0 = 71,95 \text{ мДж/м}^2$.

Вычисления для измерений с нефтью при той же температуре:

Таблица 11 – Полученные данные для нефти в испытании сорбентов №1 и №2

Наименование стандартной жидкости	№	$h_{\text{исх}}$, мм	$h_{0,\text{кон}}$, мм
Нефть	1	3	85
	2	3	87
	3	3	87

Средние значения конечного показателя тягометра:

$$\bar{h}_{\text{кон,н}} = \frac{85 \text{ мм} + 87 \text{ мм} + 87 \text{ мм}}{3} = 86,3 \text{ мм},$$

$$\bar{h}_{\text{исх,н}} = \frac{3 \text{ мм} + 3 \text{ мм} + 3 \text{ мм}}{3} = 3,0 \text{ мм.}$$

Средние значения изменения высоты столба жидкости в тягометре:

$$\bar{h}_{0,\text{н}} = 86,3 \text{ мм} - 3,0 \text{ мм} = 83,3 \text{ мм.}$$

Вычисления для измерений с сорбентами №1 и №2 при той же температуре:

Таблица 12 – Полученные данные для сорбентов

Наименование стандартной жидкости	№	$h_{\text{исх}}$, мм	$h_{0,\text{кон}}$, мм
Сорбент №1	1	3	101
	2	3	104
	3	3	109
Сорбент №2	1	32	106
	2	32	103
	3	32	103

Средние значения конечного показателя тягометра:

$$\bar{h}_{\text{кон,1}} = \frac{101 \text{ мм} + 104 \text{ мм} + 109 \text{ мм}}{3} = 104,7 \text{ мм,}$$

$$\bar{h}_{\text{исх,1}} = \frac{3 \text{ мм} + 3 \text{ мм} + 3 \text{ мм}}{3} = 3,0 \text{ мм,}$$

$$\bar{h}_{\text{кон,2}} = \frac{106 \text{ мм} + 103 \text{ мм} + 103 \text{ мм}}{3} = 104,0 \text{ мм,}$$

$$\bar{h}_{\text{исх,2}} = \frac{3 \text{ мм} + 3 \text{ мм} + 3 \text{ мм}}{3} = 3,0 \text{ мм.}$$

Средние значения изменения высоты столба жидкости в тягометре:

$$\bar{h}_{0,1} = 104,7 \text{ мм} - 3,0 \text{ мм} = 101,7 \text{ мм},$$

$$\bar{h}_{0,2} = 104,0 \text{ мм} - 3,0 \text{ мм} = 101,0 \text{ мм}.$$

Значения поверхностного натяжения для исследуемых жидкостей рассчитали по формуле 2:

$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma_0}{\bar{h}_0} \bar{h}, \#(2)$$

$$\bar{\sigma}_H = \frac{71,95 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}}{129,7 \text{ мм}} \cdot 83,3 \text{ мм} = 46,2 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2},$$

$$\bar{\sigma}_1 = \frac{71,95 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}}{129,7 \text{ мм}} \cdot 101,7 \text{ мм} = 56,4 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2},$$

$$\bar{\sigma}_2 = \frac{71,95 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}}{129,7 \text{ мм}} \cdot 101,0 \text{ мм} = 56,0 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}.$$

Таблица 13 – Полученные данные для воды в испытании сорбентов №3 и №4

Наименование стандартной жидкости	№	$h_{\text{исх}}, \text{ мм}$	$h_{0,\text{кон}}, \text{ мм}$
Вода	1	11	96
	2	11	95
	3	11	98

Вычисления для измерений с водой:

Средние значения исходного и конечного показателя тягомера:

$$\bar{h}_{0,\text{кон}} = \frac{96 \text{ мм} + 95 \text{ мм} + 98 \text{ мм}}{3} = 96,3 \text{ мм},$$

$$\bar{h}_{\text{исх}} = \frac{11 \text{ мм} + 11 \text{ мм} + 11 \text{ мм}}{3} = 11,0 \text{ мм}.$$

Среднее значение изменения высоты столба жидкости в тягомере:

$$\bar{h}_{0,\text{в}} = 96,3 \text{ мм} - 11,0 \text{ мм} = 85,3 \text{ мм}.$$

Вычисления для измерений с нефтью при той же температуре:

Таблица 14 – Полученные данные для в испытании сорбентов №3 и №4

Наименование стандартной жидкости	№	$h_{\text{исх}}$, мм	$h_{0,\text{кон}}$, мм
Нефть	1	33	85
	2	33	86
	3	33	85

Средние значения конечного показателя тягометра:

$$\bar{h}_{\text{кон,н}} = \frac{85 \text{ мм} + 86 \text{ мм} + 85 \text{ мм}}{3} = 85,3 \text{ мм},$$

$$\bar{h}_{\text{исх,н}} = \frac{33 \text{ мм} + 33 \text{ мм} + 33 \text{ мм}}{3} = 33,0 \text{ мм}.$$

Средние значения изменения высоты столба жидкости в тягомере:

$$\bar{h}_{0,\text{н}} = 85,3 \text{ мм} - 33 \text{ мм} = 52,3 \text{ мм}.$$

Вычисления для измерений с сорбентами №3 и №4:

Таблица 15 – Полученные данные для сорбентов

Наименование стандартной жидкости	№	$h_{\text{исх}}$, мм	$h_{0,\text{кон}}$, мм
Сорбент №3	1	32	149
	2	32	148
	3	32	150
Сорбент №4	1	32	158
	2	32	159
	3	32	160

Средние значения конечного показателя тягометра:

$$\bar{h}_{\text{кон},3} = \frac{149 \text{ мм} + 148 \text{ мм} + 150 \text{ мм}}{3} = 149,0 \text{ мм},$$

$$\bar{h}_{\text{исх},3} = \frac{32 \text{ мм} + 32 \text{ мм} + 32 \text{ мм}}{3} = 32,0 \text{ мм},$$

$$\bar{h}_{\text{кон},4} = \frac{158 \text{ мм} + 159 \text{ мм} + 160 \text{ мм}}{3} = 159,0 \text{ мм},$$

$$\bar{h}_{\text{исх},4} = \frac{32 \text{ мм} + 32 \text{ мм} + 32 \text{ мм}}{3} = 32,0 \text{ мм}.$$

Средние значения изменения высоты столба жидкости в тягометре:

$$\bar{h}_{0,3} = 149,0 \text{ мм} - 32,0 \text{ мм} = 117,0 \text{ мм},$$

$$\bar{h}_{0,4} = 159,0 \text{ мм} - 32,0 \text{ мм} = 127,0 \text{ мм}.$$

Значения поверхностного натяжения для исследуемых жидкостей по формуле 2:

$$\bar{\sigma}_H = \frac{71,95 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}}{85,3 \text{ мм}} \cdot 52,3 \text{ мм} = 44,1 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2},$$

$$\bar{\sigma}_3 = \frac{71,95 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}}{85,3 \text{ мм}} \cdot 117,0 \text{ мм} = 98,7 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2},$$

$$\bar{\sigma}_4 = \frac{71,95 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}}{85,3 \text{ мм}} \cdot 127,0 \text{ мм} = 107,1 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}.$$

Вывод: полученные результаты свидетельствуют, что сорбенты №3 и №4 проявляют лучшие коагуляционные свойства. Поверхностное натяжение увеличилось в 2,2 и в 2,4 раза [6].

3.5 Результаты исследований

В ходе изучения свойств сорбента были проведены три вида исследований. Сравнение полученных данных приведено в таблице 16

Таблица 16 – Испытания сорбентов

Анализ	Fe ²⁺	Ni ²⁺	Fe ²⁺ и Ni ²⁺	Mg ²⁺
Тонкослойная хроматография	Fe ³⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Ni ²⁺	Fe ³⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Ni ²⁺	Fe ³⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺	C _{сорбента} 0,07 г/л: Fe ³⁺ , Pb ²⁺ C _{сорбента} 0,12 г/л: Fe ³⁺ , Zn ²⁺
Извлечение ацетона, %	50	50	40,9	30,9

Продолжение таблицы 16

Анализ	Fe ²⁺	Ni ²⁺	Fe ²⁺ и Ni ²⁺	Mg ²⁺
Извлечение бензола, %	70	70	98,4	99,7
Увеличение поверхностного натяжения, %	122	121	243	223

Вывод: в ходе проведенных исследований было установлено, что сорбенты №3 и №4 обладают хорошей сорбционной способностью и показывают результаты по извлечению ацетона и бензола в водных стоках лучше. Так же они имеют лучшую коагулирующую способность и способны стягивать нефтяную пленку для ее дальнейшего извлечения. При анализе на тонкослойной хроматографии все сорбенты показали примерно одинаковые результаты.

4 Расчет шнекового смесителя

4.1 Материальный баланс

Расчет данного материального баланса выполнен исходя из рецептуры приготовления и исследовательской деятельности. Основным оборудованием промышленного или полупромышленного изготовления сорбентов является шнековый смеситель. В таблице 17 показан расчет материального баланса на 100 кг исходных компонентов.

Таблица 17 – Материальный баланс

Приход	
	кг/ч
Масло	20
СаО	20
Дренаж	10
Яичная скорлупа	10
Силикат натрия	20
Катализатор на основе Fe^{3+}	10
Катализатор на основе Ni^{2+}	10
Итого	100
Расход	
Сорбент	85,28
Потери	14,72
Итого	100

Полученные данные были использованы при расчете шнекового смесителя, а также в подборе оборудования исходя из полученных характеристик.

4.2 Расчет диаметра шнека

В данной работе для смешения веществ был выбран вертикальный шнековый смеситель, т.к. данный смеситель прост в обслуживании и обеспечивает лучшее перемешивание, за счет перемещения сырья снизу-вверх [24].

Наружный диаметр шнека рассчитали по формуле 3:

$$D = \sqrt[3]{\frac{Q}{0,047 \cdot n \cdot K_B \cdot \rho_H \cdot \varphi \cdot K_H}}, \#(3)$$

где n – частота вращения шнека об/мин;

$K_B = 1$ – это частное шага спирали к диаметру шнека;

ρ_H – насыпная плотность смеси т/м³;

φ – коэффициент заполнения желоба;

$K_H = 0,9$ – поправочный коэффициент;

D – диаметр шнека м [4].

$$D = \sqrt[3]{\frac{100}{0,047 \cdot 48,5 \cdot 1 \cdot 1,5 \cdot 0,35 \cdot 0,9}} = 4,5 \text{ м.}$$

Длину образующей конуса примем равной $0,8D_K$, $l_{\text{обр}} = 3,6$ м.

Зная диаметр шнека и производительность можно рассчитать критическую частоту его вращения по формуле 4:

$$n_{\text{кр}} = \frac{30}{\pi} \sqrt{\frac{2g}{4,5 \cdot f_{\text{ж}}}} \cdot \text{tg}(\beta + \rho_H), \#(4)$$

где g – ускорение свободного падения;

$f_{\text{ж}}$ – коэффициент трения о стенку патрубка;

β – угол наклона витка шнека [4].

$$n_{\text{кр}} = \frac{30}{\pi} \sqrt{\frac{2 \cdot 9,8 \frac{\text{м}}{\text{с}^2}}{0,215 \text{ м} \cdot 0,2}} \cdot \text{tg} \left(25 + 1,5 \frac{\text{Т}}{\text{М}^3} \right) = 215,2 \text{ мин}^{-1}.$$

Скорость движения v материалов по поверхности конуса вдоль его образующей рассчитали по формуле 5:

$$v = \frac{t \cdot n}{60}, \#(5)$$

$$v = \frac{0,65 \cdot 48,5}{60} = 0,525 \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

4.3 Расчет винта и мощности

Диаметр винта рассчитали по формуле 6:

$$D_{\text{в}} = \sqrt[3]{\frac{4Q}{60\pi \cdot n \cdot \psi \cdot \rho_{\text{н}} \cdot C}}, \#(6)$$

где ψ – коэффициент заполнения поперечного сечения винта,

$$\psi = 0,125.$$

$$D_{\text{в}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 100}{60\pi \cdot 48,5 \cdot 0,125 \cdot 1,500 \cdot 0,7}} = 0,794 \text{ м}.$$

Согласно ГОСТ принимаем диаметр винта равным 0,800 м. Шаг винта $t = 0,650$ м [7].

Диаметр вала шнека рассчитали по формуле 7:

$$d = K \cdot D_{\text{в}}, \#(7)$$

$$d = 0,3 \cdot 0,8 = 0,24 \text{ м.}$$

Диаметр выходного патрубка рассчитали по формуле 8:

$$D_{\text{вых}} = 1,1 \cdot D_{\text{в}}, \#(8)$$

$$D_{\text{вых}} = 0,794 \cdot 1,1 = 0,873 \text{ м.}$$

Согласно ГОСТу примем $D_{\text{вых}} = 0,9$ м [10].

4.4 Расчет мощности

Мощность на валу винта определяют по формуле 9:

$$N = \frac{Q}{367} \cdot L_{\Gamma} \cdot W \cdot 0,02 \cdot k \cdot q_{\text{к}} \cdot L_{\Gamma} \cdot v \cdot \omega_{\text{в}}, \#(9)$$

где L_{Γ} – горизонтальная проекция длины конвейера, м;

W – опытный коэффициент сопротивления при движении груза по желобу, $W = 4$;

k – коэффициент, учитывающий характер перемещения винта, $k = 0,2$;

$q_{\text{в}}$ – погонная масса вращающихся частей конвейера, кг/м;

v – осевая скорость движения груза, м/с;

ω_B – коэффициент сопротивления движению вращающихся частей конвейера, при подшипниках качения, $\omega_B = 0,08$ [1].

$$q_K = 80 \cdot D_B, \#(10)$$

$$q_K = 80 \cdot 0,8 = 64 \frac{\text{кг}}{\text{м}},$$

$$N = \frac{100}{367} \cdot 5,1 \cdot 4 + 0,02 \cdot 0,2 \cdot 64 \cdot 0,525 \cdot 5,1 \cdot 0,08 = 5,6 \text{ кВт.}$$

Мощность двигателя рассчитали по формуле 11:

$$N_{\text{эл.дв}} = \frac{N}{\eta}, \#(11)$$

где η – механический КПД привода.

$$\eta = \eta_p \cdot \eta_m^2, \#(12)$$

где η_m – КПД муфты, $\eta_m = 0,98$;

η_p – КПД двухступенчатого редуктора, $\eta_p = 0,96$ [15].

$$\eta = 0,96 \cdot 0,98^2 = 0,92,$$

$$N_{\text{эл.двигателя}} = \frac{5,6}{0,92} = 6,1 \text{ кВт.}$$

Мощность на валу двигателя с учетом КПД подшипников, двигателя и редуктора рассчитали по формуле 13:

$$\eta_{\text{общ}} = \eta_{\text{дв}} \cdot \eta_{\text{ред}} \cdot \eta_{\text{подш}}, \#(13)$$

$$\eta_{\text{общ}} = 0,95 \cdot 0,92 \cdot 0,99 = 0,865,$$

$$N_p = \frac{N}{\eta_{\text{общ}}}, \#(14)$$

$$N_p = \frac{6,1}{0,865} = 7,052 \text{ кВт.}$$

Вывод: на основе расчетных данных выбран вертикальный шнековый смеситель компании ООО «Агропост», характеристики которого представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Характеристики шнекового смесителя компании ООО «Агропост» [25]

Наименование показателя	Величина показателя
Рекомендуемая максимальная нагрузка, кг	120
Мощность электродвигателя, кВт	6,0
Производительность, кг/ч	150
Время смешивания, мин	2-5

Характеристики данного аппарата соответствуют полученным в ходе расчета. Чертеж аппарата представлен в приложении А.

Заключение

В данной выпускной квалификационной работе была рассмотрена проблема очистки водных стоков от органических соединений и разлива нефти на поверхности водоемов.

Разработана рецептура сорбентов на основе отработанных катализаторах крупнотоннажных производств процессов дегидрирования углеводородов и риформинга метана. В качестве связующего использовались моторные и трансмиссионные масла.

Предложены различные способы очистки на основе разработанной рецептуры сорбентов.

Сорбционная способность сорбентов была рассмотрена в ходе испытания на извлечение водорастворимых и частично растворимых веществ. Концентрация бензола и ацетона во всех случаях уменьшалась. Коагуляционная способность сорбентов была изучена при проведении испытания сорбентов на способность сбора нефтяной пленки с поверхности водоема. В ходе исследования, было получено увеличение поверхностного натяжения в 2 раза, следовательно, сорбенты могут быть использованы как коагулянты.

Экспериментально доказано, что сорбенты, в основу которых входит смесь Fe^{2+} и Ni^{2+} , и Mg^{2+} показывают лучшие сорбционные и коагуляционные свойства. Это дает возможность применять их в качестве коагулянта и сорбента.

Рассчитана минимальная концентрация сорбентов в водоемах, используемая без ущерба для экологии, она равна 0,001 г/л.

Для приготовления данных сорбентов в промышленном производстве, был представлен расчет аппарата для смешения, а также подобран шнековый смеситель.

Список используемых источников

1. Бауман В.А. Механическое оборудование предприятий строительных материалов, изделий и конструкций М.: Москва, 2015.
2. Бойко Ю.Н., Агошков А.И., Гульков А.Н., Соломенник С.Ф., Гулькова С.Г., Майсс Н.А. Природные сорбенты, используемые для очистки вод от нефти и продуктов ее переработки // ГИАБ. 2013. №22. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/prirodnye-sorbenty-ispolzuyuschie-sya-dlya-ochistki-vod-ot-nefti-i-produktov-ee-pererabotki> (дата обращения: 15.02.2021).
3. Боновые заграждения (боны) [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL. <https://www.tzik.ru> (дата обращения: 12.04.2021).
4. Бордулин Д.М., Вагайцева Е.А., Киселев Д.И., Шафрай А.В., Шулбаева М.Т. Расчет конструктивных и технологических параметров работы центробежно-шнекового смесителя для получения сухих хлебобулочных смесей функционального назначения М.: Вестник ВГУИТ, 2018 URL: <https://www.vestnik-vsuet.ru/vguit/article/view/1656> (дата обращения: 12.02.2021).
5. Веприкова Е.В., Цыганова С.И., Терещенко Е.А. Магнитные сорбенты на основе коры сосны для сбора нефти и нефтепродуктов // Химия растительного сырья. 2015. №2. URL: <https://cyberleninka.ru> (дата обращения: 12.02.2021).
6. Вершинина Е.А., Кондратьева А.А. Сорбент из нефтеотходов / научный руководитель доц. Цветкова И.В. // Сборник студенческих работ / отв. за вып. С.Х. Петерайтис. – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2021. 268-269 с.
7. Вершинина Е.А., Кондратьева А.А. Сорбент из нефтеотходов / научный руководитель доц. Цветкова И.В. // Тезисы докладов XLVI-й Самарской областной студенческой научной конференции – Самара, 2020. 94-95 с.
8. Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии: (планарная хроматография) М.: Москва, 2012. 405 с., 348 с.

9. Глухов П.А. Электрохимические аспекты адсорбции дианона и его производных на стальном электроде: диссертация кандидата химических наук: 02.00.05 Саратов, 2012. – 113 с. URL: <http://dlib.rsl.ru> (дата обращения: 15.05.2021).
10. ГОСТ 2037-82 Конвейеры винтовые стационарного общего назначения М.: Москва, 2015. 2 с.
11. Демидова О.Д. Получение магнитных сорбентов на основе карбоксиметилированной древесины сосны: магистерская диссертация по направлению подготовки: 04.04.01 - Химия. - Барнаул, 2018.
12. Долгополова В.Л., Патрушева О.В. Способы очистки морских акваторий от нефтяных загрязнений В. Л. Долгополова, О. В. Патрушева. — Текст: непосредственный // Молодой ученый. — 2016. — № 29 (133). 229-234 с.
13. Каменьщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Нефтяные сорбенты М.: Москва, 2015. 136 с.
14. Коагуляция (дисперсная система) [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL. <https://ru.wikipedia.org> (дата обращения: 12.02.2021).
15. Кольман-Иванов Э.Э. Конструирование и расчет машин химических производств М.: Москва, 2015. 20 с.
16. Патент РФ № 2005125181/15 08.08.2013. Способ получения адсорбента для очистки воды от нефтепродуктов // Патент России № 2296008. 2013. Бюл. № 9. / Зосин А.П., Приймак Т.И., Приймак Д.В. (дата обращения 19.11.2020).
17. Патент РФ № 2010145676/05 09.11.2012. Сорбент для удаления нефтехимических загрязнений из жидких вред и способ его получения // Патент России № 2459660. 2012. Бюл. № 14. / Абдуллин И.Ш., Гафаров И.Г., Мишулин Г. М., Паскалов Г.З., Светлакова Т.Н., Усенко В.А., Шарафеев Р.Ф. (дата обращения 19.11.2020).

18. Патент РФ № 2014152044/05 22.12.2014. Сорбент для очистки сточных вод от нефтепродуктов // Патент России № 2579400. 2014. Бюл. № 10. / Соколов Л.И., Фоменко А.И. Лебедева Е.А. (дата обращения 18.11.2020).

19. Патент РФ № 2016124930 21.06.2016. 09. Способ получения магнитного композиционного сорбента для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов // Патент России № 2626363. 2017. Бюл. № 21. / Харлямов Д.А., Фазуллин Д.Д., Маврин Г.В. (дата обращения 18.11.2020).

20. Патент РФ № 2017141342 27.11.2017. Способ получения сорбента на растительной основе // Патент России № 2712682. 2017. Бюл. № 15. / Осадченко И.М. Горлов И.Ф. Сложенкина М.И., Ранделин Д.А., Карпенко Е.В., Андреев-Чадаев П.С., Мосолова Д.А., Анисимова Е.Ю. (дата обращения 18.11.2020).

21. Пирузян А.В., Боковинова Т.Н., Найденов Ю.В. Перспективный сорбент на основе отходов растительного сырья для очистки жиросодержащих сточных вод // Фундаментальные исследования. – 2018. 62 с.

22. Проблема загрязнения окружающей среды сточными водами и ее решение [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL. <https://flotenk.ru> (дата обращения: 15.04.2021)..

23. Смеситель шнековый [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL. <https://www.zavprogress.ru> (дата обращения: 15.04.2021)..

24. Смеситель шнековый энергонасыщенных материалов [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL. <http://irbis.bti.secna.ru> (дата обращения: 15.04.2021).

25. Смеситель шнековый [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL. <https://agropost50.ru> (дата обращения: 15.04.2021).

26. Средства ликвидации разливов нефти [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL. <https://mospromznak.ru> (дата обращения: 12.02.2021).

27. Флотация [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL. <http://alexplus.ru> (дата обращения: 12.02.2021).
28. Чистой воды спаситель [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL. <https://www.transneft.ru> (дата обращения: 12.02.2021).
29. An overview on thin layer chromatography [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL. <https://ijpsr.com/> (дата обращения: 17.04.2021).
30. Fulmer P.A., Hamdan L.J. Effects of COREXIT EC9500A on bacterial communities influenced by the Deepwater Horizon oil spill // American Geophysical Union, Fall Meeting, 2013. URL: <http://adsabs.harvard.edu> (дата обращения: 16.04.2021).
31. Gas Chromatography [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL. <https://www.sciencedirect.com> (дата обращения: 19.04.2021).
32. Gas Chromatography | Headspace Gas Chromatography [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL. <https://www.sciencedirect.com> (дата обращения: 19.04.2021).
33. Paper chromatography [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL. <https://www.britannica.com> (дата обращения: 12.02.2021).
34. Steven Pedigo Oil Spill Eater II: передовая технология ликвидации последствий разлива нефти // Нефтегазовые технологии. – 2012. № 10. – С. 4-11.
35. Thin Layer Chromatography (TLC): Principle, Procedure & Applications [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL. <https://lab-training.com> (дата обращения: 17.04.2021).

Приложение А Шнековый смеситель

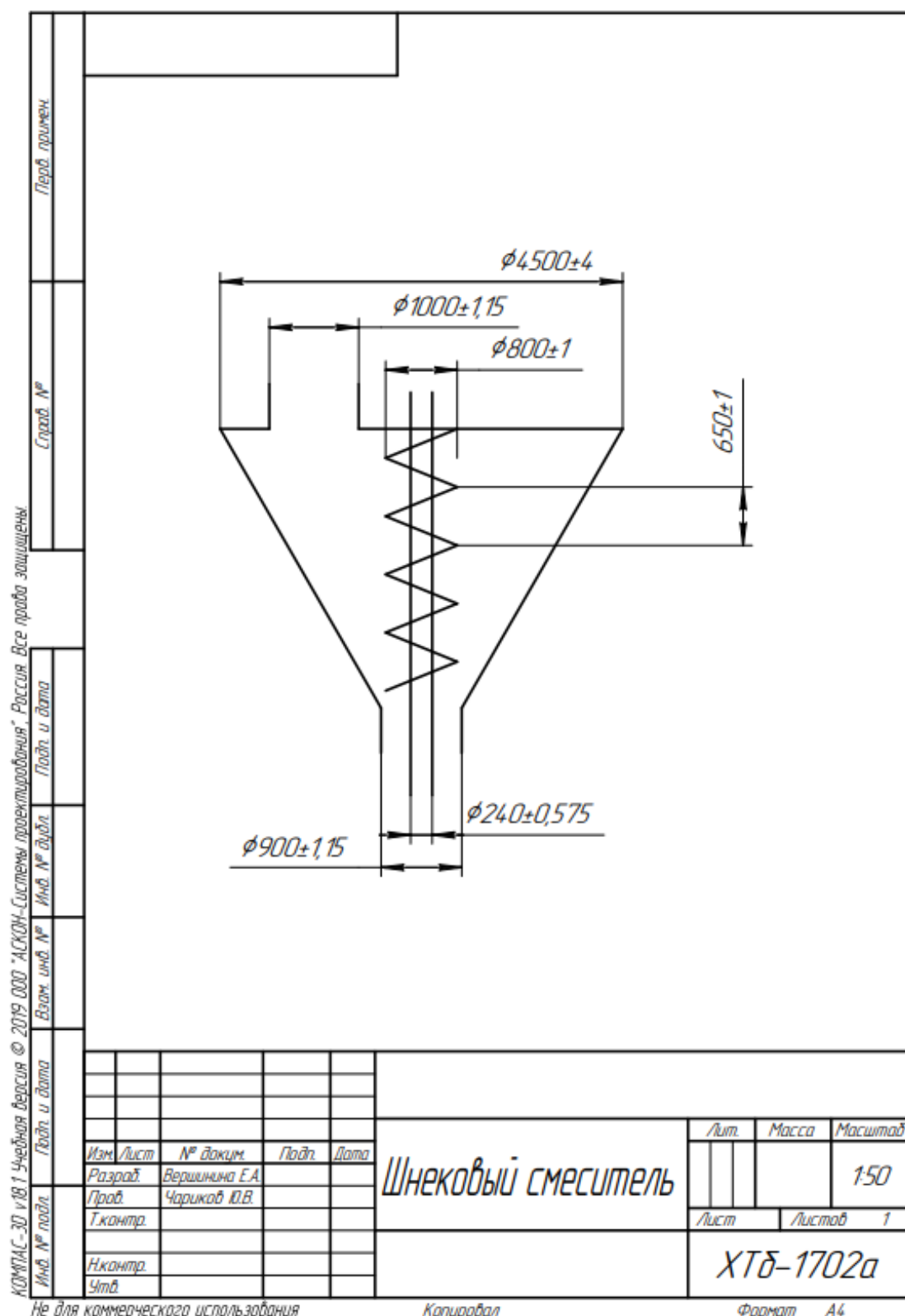


Рисунок А. 1 – Шнековый смеситель [23]

Приложение Б

Результаты хроматографических исследований

Имя файла хроматограммы	проба 2 вода на ацетон.chr
Метод	ПНД Ф 13.1:2-3.25-99 Углеводороды в воздухе, амилены.mef
Время записи	15.01.2020 15:34:22
Тип хроматографа	Кристаллюкс-4000М
Модуль детекторов	ПНД-ПНД
Номер хроматографа	1
Имя хроматографа	Кристаллюкс-4000М, зав. №342, 2010 г.
Рабочие детекторы	ПНД-1
Оператор	Голованов А. А.

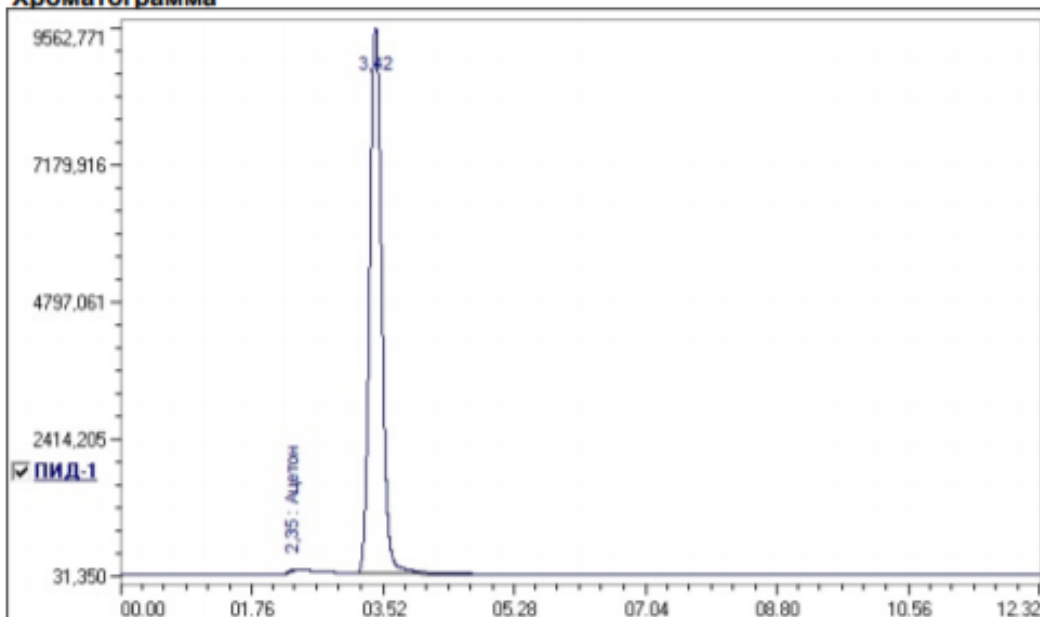
Проба

Номер пробы	172	Дата отбора	14.01.2020	Время отбора	15:43:00
Наименование					
проба воды 2 на ацетон					

Колонка 1

Наименование	10% SE-30 на хроматоне N-AW
Длина, метров	3
Диаметр, мм	3
Тип	Насадочная
Описание	10% SE-30 на хроматоне N-AW (0.1-0.125 мм)

Хроматограмма



Пики

№	Время, мин	Отн.объем	Компонент	Высота, мв	Площадь, мв*мин	Высота, %	Площадь, %
1	2.35	0.00	Ацетон	2.621	2.5150	0.0276	0.1494
2	3.42	0.00		9489.791	1680.8220	99.9724	99.8506
				9492.412	1683.3369	100.0000	100.0000

Идентификация

Тип расчета	Внешний стандарт, Нет доп.расчета
-------------	-----------------------------------

Объем пробы: 1 мл

№	Компонент	Время, мин	Концентрация, мг/м3	Калькулятор
1	Ацетон	2,35	0,0	0,00
			0,0	0,00

Рисунок Б.1 – Водный раствор ацетона с сорбентом Fe²⁺

Продолжение Приложения Б

Имя файла хроматограммы	проба 4 вода на бензол1.chr
Метод	ПНД Ф 13.1;2.3.25-99 Углеводороды в воздухе, амилены.mel
Время записи	15.01.2020 15:11:13
Тип хроматографа	Кристаллюкс-4000М
Модуль детекторов	ПНД-ПНД
Номер хроматографа	1
Имя хроматографа	Кристаллюкс-4000М, зав. №342, 2010 г.
Рабочие детекторы	ПНД-1
Оператор	Голованов А. А.

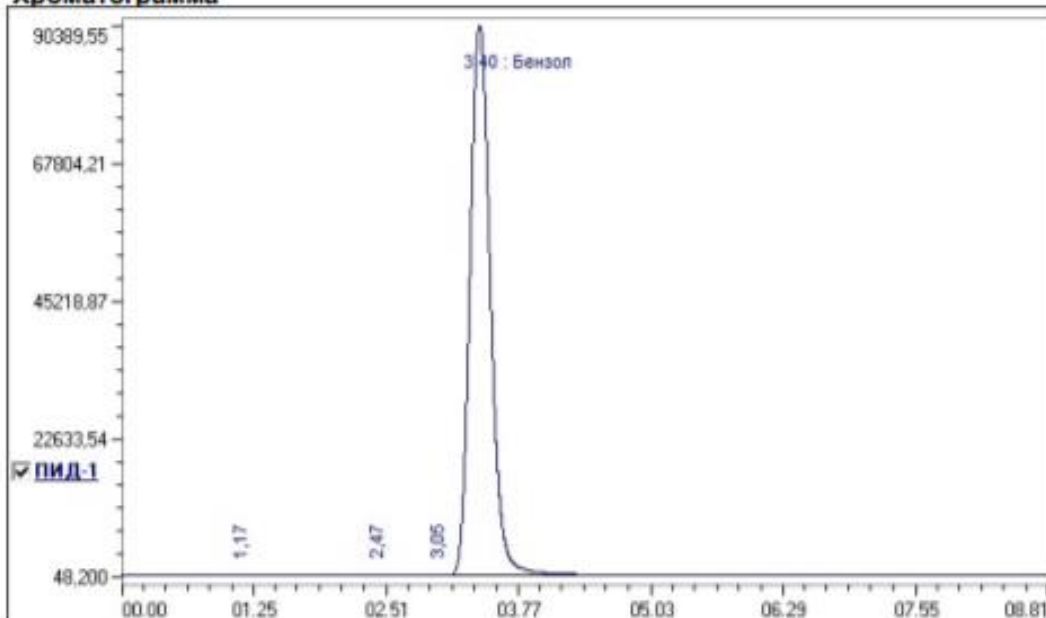
Проба

Номер пробы	169	Дата отбора	14.01.2020	Время отбора	15:43:00
Наименование					
проба воды 4 на бензол					

Колонка 1

Наименование	10% SE-30 на хроматоне N-AW
Длина, метров	3
Диаметр, мм	3
Тип	Насадочная
Описание	10% SE-30 на хроматоне N-AW (0.1-0.125 мм)

Хроматограмма



Пики

№	Время, мин	Отн.объем	Компонент	Высота, мв	Площадь, мв*ми	Высота, %	Площадь, %
1	1.17	0.00		0.956	0.1248	0.0011	0.0006
2	2.47	0.00		15.228	3.9735	0.0168	0.0198
3	3.05	0.00		20.606	2.4687	0.0228	0.0123
4	3.40	0.00	Бензол	90339.438	20017.6963	99.9593	99.9672
				90376.227	20024.2633	100.0000	100.0000

Идентификация

Тип расчета	Внешний стандарт, Нет доп. расчета
-------------	------------------------------------

Объем пробы: 1 мл

№	Компонент	Время, мин	Концентрация, мг/м3	Калькулятор
1	Бензол	3.40	0.0	0.00
			0.0	0.00

Рисунок Б. 2 – Водный раствор бензола с сорбентом Fe²⁺

Продолжение Приложения Б

Имя файла хроматограммы	проба 7 вода на ацетон2.chr
Метод	ПНД Ф 13.1:2:3.25-99 Углеводороды в воздухе, амилены.mef
Время записи	15.01.2020 16:10:36
Тип хроматографа	Кристаллюкс-4000М
Модуль детекторов	ПВД-ПВД
Номер хроматографа	1
Имя хроматографа	Кристаллюкс-4000М, зав. №342, 2010 г.
Рабочие детекторы	ПВД-1
Оператор	Голованов А. А.

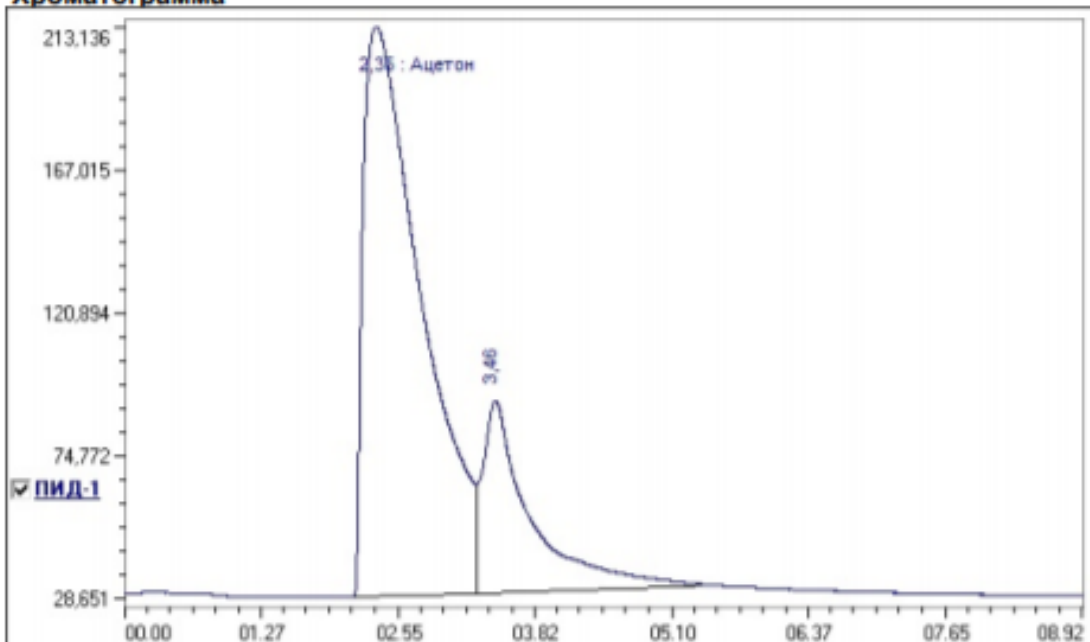
Проба

Номер пробы	176	Дата отбора	14.01.2020	Время отбора	15:43:00
Наименование					
проба воды 7 на ацетон					

Колонка 1

Наименование	10% SE-30 на хроматоне N-AW
Длина, метров	3
Диаметр, мм	3
Тип	Насадочная
Описание	10% SE-30 на хроматоне N-AW (0.1-0.125 мм)

Хроматограмма



Пики

№	Время, мин	Отн.объем	Компонент	Высота, мв	Площадь, мв*ми	Высота, %	Площадь, %
1	2,35	0,00	Ацетон	184,070	114,3251	74,8069	78,0147
2	3,46	0,00		61,990	32,2179	25,1931	21,9853
				246,060	146,5430	100,0000	100,0000

Идентификация

Тип расчета	Внешний стандарт, Нет дол. расчета
-------------	------------------------------------

Объем пробы: 1 мл

№	Компонент	Время, мин	Концентрация, мг/м3	Калькулятор
1	Ацетон	2,35	0,0	0,00
			0,0	0,00

Рисунок Б. 3 – Водный раствор ацетона с сорбентом Ni^{2+}

Продолжение Приложения Б

Имя файла хроматограммы	проба 8 вода на бензол.chr
Метод	ПНД Ф 13.1.2.3.25-99 Углеводороды в воздухе, амилены.mel
Время записи	15.01.2020 15:20:52
Тип хроматографа	Кристаллюкс-4000М
Модуль детекторов	ПВД-ПВД
Номер хроматографа	1
Имя хроматографа	Кристаллюкс-4000М, зав. №342, 2010 г.
Рабочие детекторы	ПВД-1
Оператор	Голованов А. А.

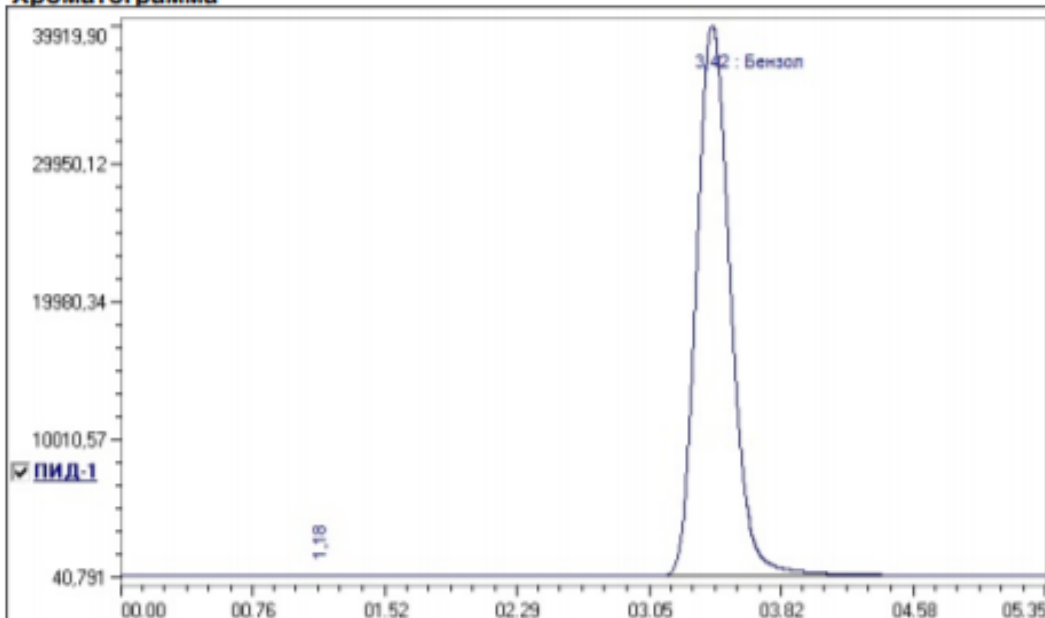
Проба

Номер пробы	170	Дата отбора	14.01.2020	Время отбора	15:43:00
Наименование					
проба воды 8 на бензол					

Колонка 1

Наименование	10% SE-30 на хроматоне N-AW
Длина, метров	3
Диаметр, мм	3
Тип	Насадочная
Описание	10% SE-30 на хроматоне N-AW (0.1-0.125 мм)

Хроматограмма



Пики

№	Время, мин	Отн.объем	Компонент	Высота, мв	Площадь, мв*мин	Высота, %	Площадь, %
1	1,18	0,00		27,493	5,3200	0,0689	0,0591
2	3,42	0,00	Бензол	39871,184	8990,3165	99,9311	99,9409
				39898,677	8995,6365	100,0000	100,0000

Идентификация

Тип расчета	Внешний стандарт, Нет доп. расчета
-------------	------------------------------------

Объем пробы: 1 мл

№	Компонент	Время, мин	Концентрация, мг/м3	Калькулятор
1	Бензол	3,42	0,0	0,00
			0,0	0,00

Рисунок Б. 4 – Водный раствор бензола с сорбентом Ni^{2+}

Продолжение Приложения Б

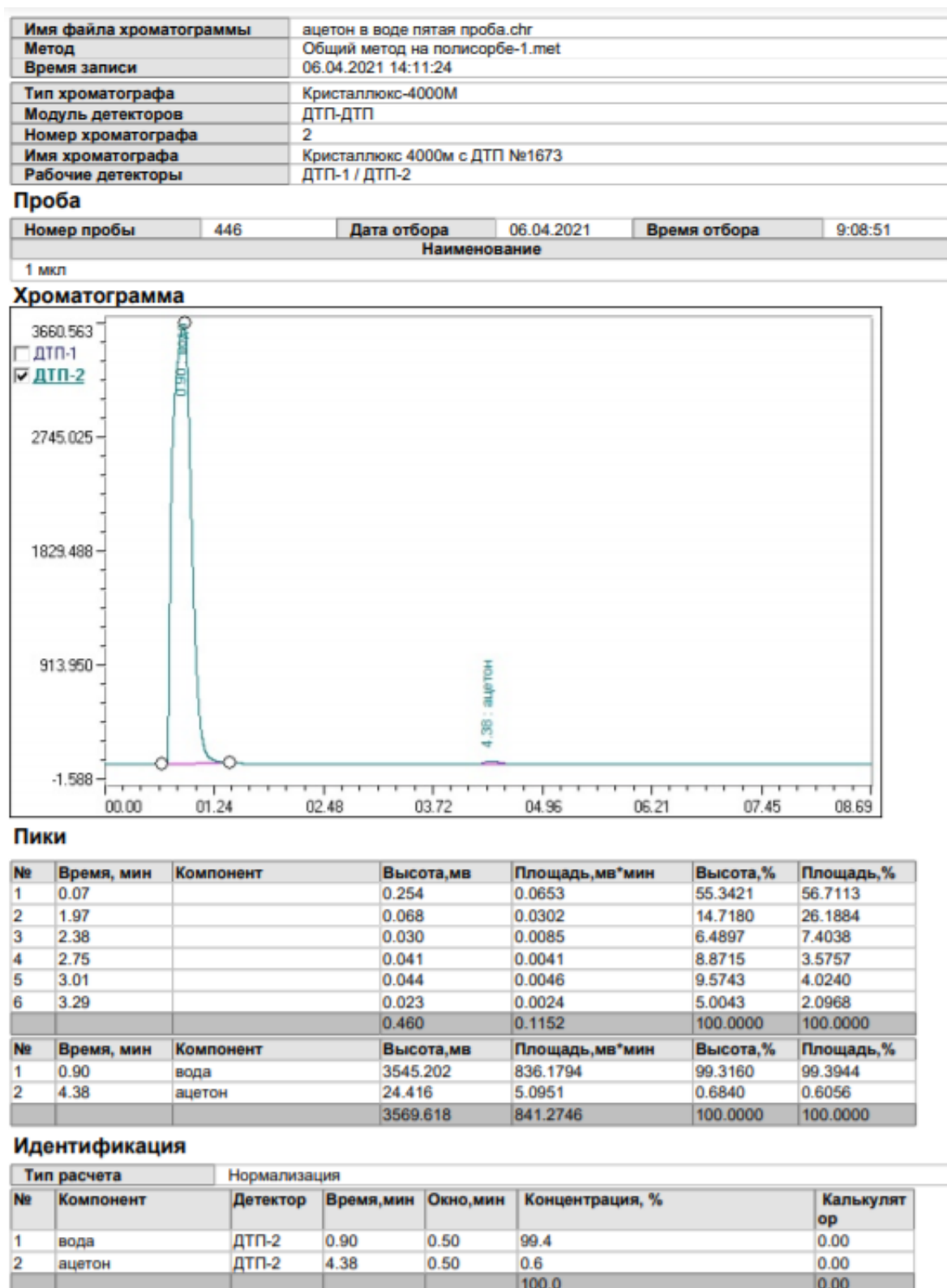


Рисунок Б. 5 – Водный раствор ацетона с сорбентом Fe^{2+} и Ni^{2+}

Продолжение Приложения Б

Имя файла хроматограммы	9Б с добавкой1.chr
Метод	Ароматические углеводороды.met
Время записи	20.04.2021 14:52:17
Тип хроматографа	Кристаллюкс-4000М
Модуль детекторов	ПИД-ПИД
Номер хроматографа	1
Имя хроматографа	Кристаллюкс-4000М, зав. №342, 2010 г.
Рабочие детекторы	ПИД-2

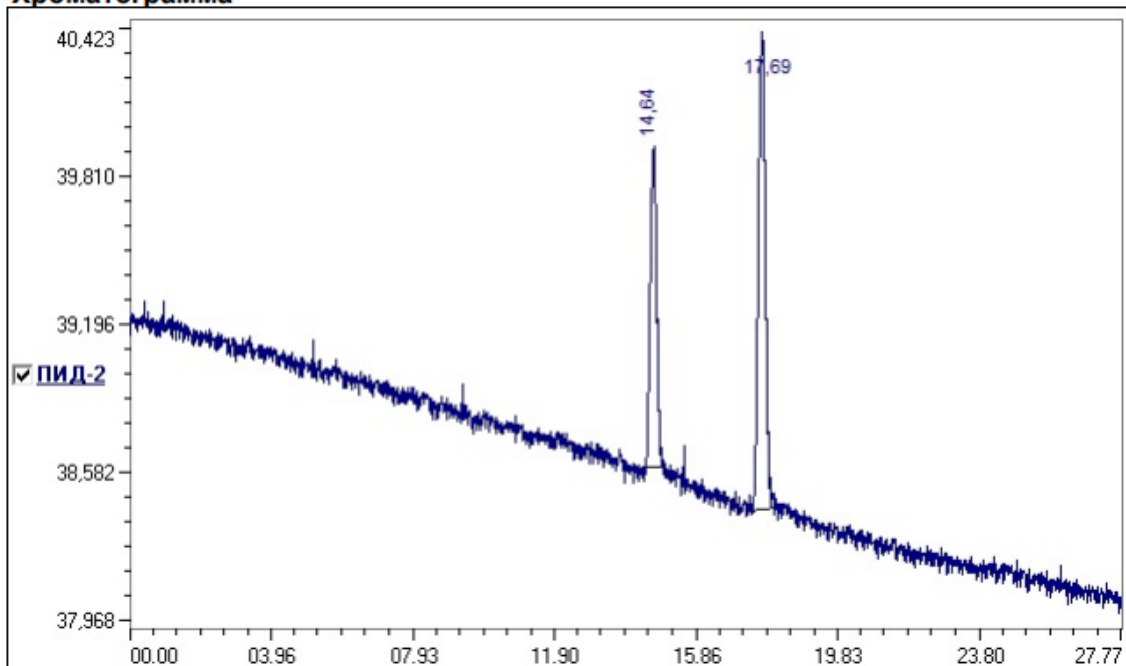
Проба

Номер пробы	772	Дата отбора	19.04.2021	Время отбора	13:43:00
Наименование					

Колонка 2

Наименование	DB-WAX (ПЭГ 20М)
Длина, метров	30
Диаметр, мм	0,32
Тип	Капиллярная
Производитель	Agilent
Описание	

Хроматограмма



Пики

№	Время, мин	Отн.объем	Компонент	Высота, мВ	Площадь, мВ*ми н	Высота, %	Площадь, %
1	14,64	0,00		1,304	0,2423	40,0129	37,7768
2	17,69	0,00		1,955	0,3991	59,9871	62,2232
				3,260	0,6414	100,0000	100,0000

Рисунок Б. 6 – Водный раствор бензола с сорбентом Fe^{2+} и Ni^{2+}

Продолжение Приложения Б

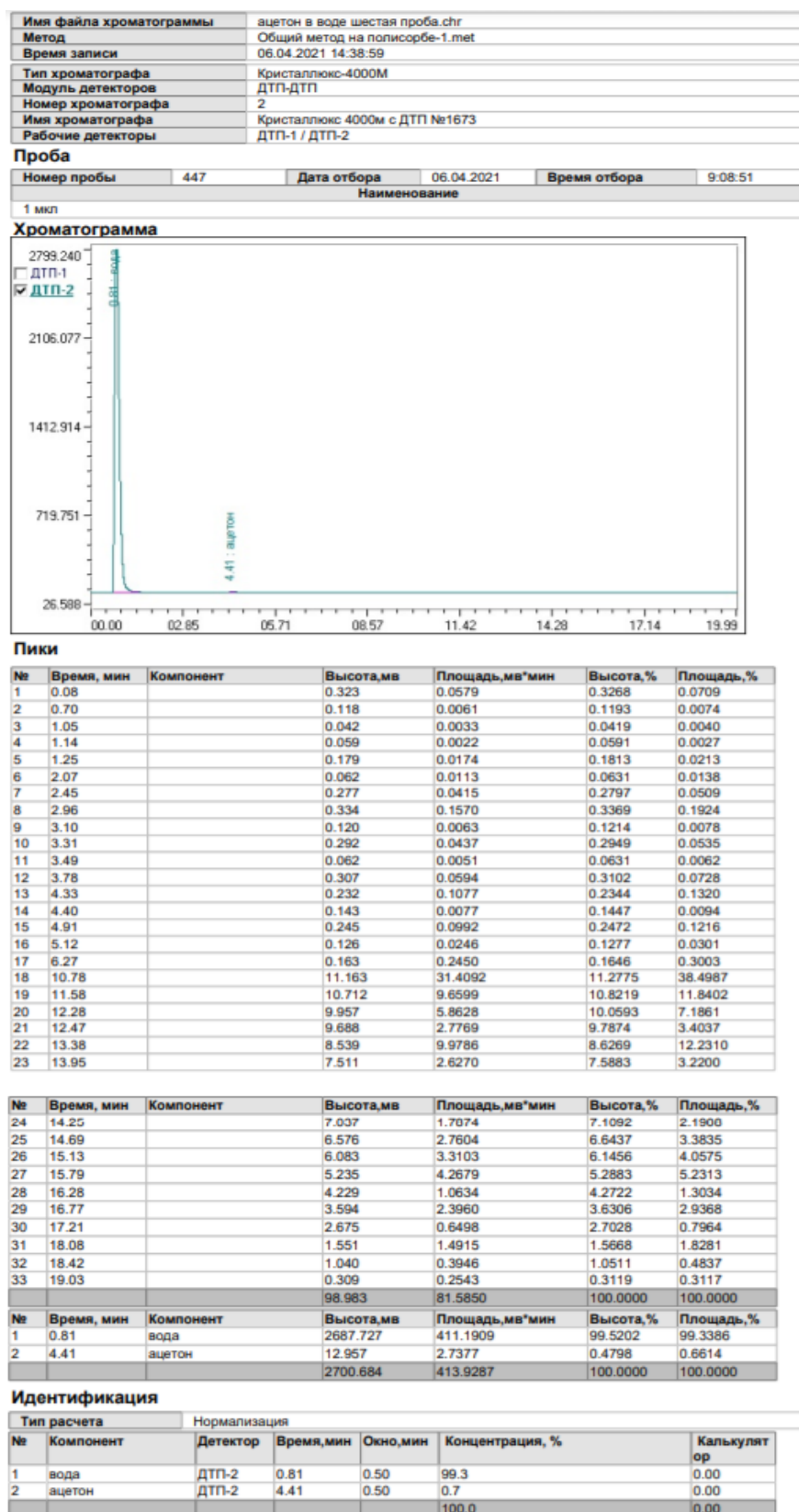


Рисунок Б.7 – Водный раствор ацетона с сорбентом Mg^{2+}

Продолжение Приложения Б

Имя файла хроматограммы	10Б с добавкой.chr
Метод	Ароматические углеводороды.met
Время записи	20.04.2021 10:52:00
Тип хроматографа	Кристаллюкс-4000М
Модуль детекторов	ПВД-ПВД
Номер хроматографа	1
Имя хроматографа	Кристаллюкс-4000М, зав. №342, 2010 г.
Рабочие детекторы	ПВД-2

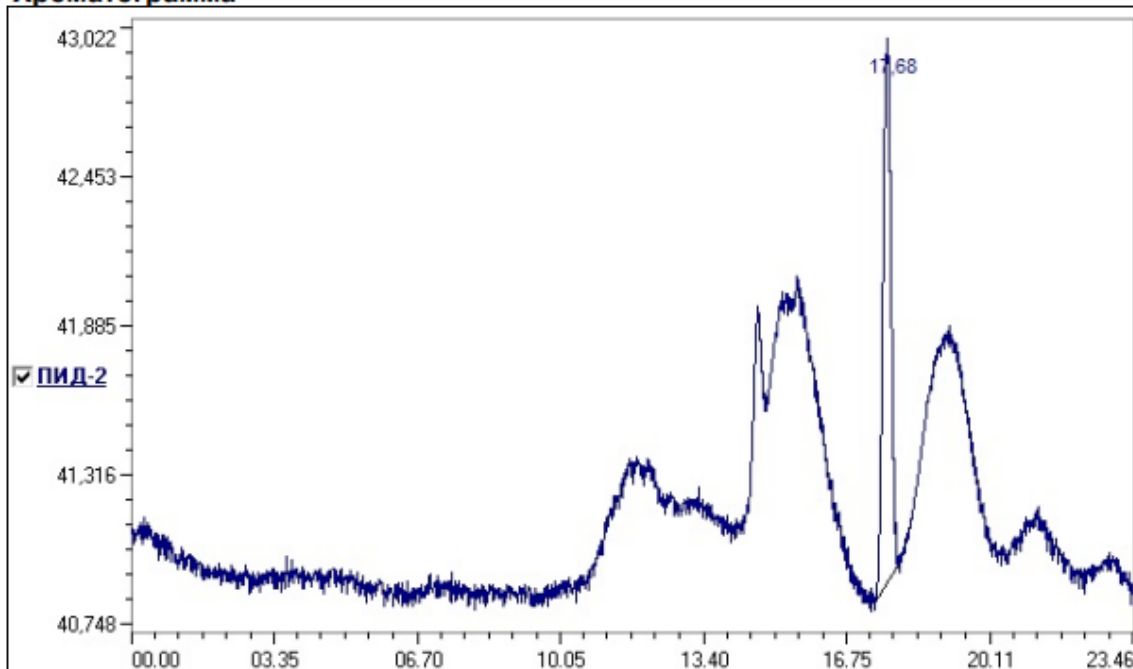
Проба

Номер пробы	768	Дата отбора	19.04.2021	Время отбора	13:43:00
Наименование					

Колонка 2

Наименование	DB-WAX (ПЭГ 20М)
Длина, метров	30
Диаметр, мм	0,32
Тип	Капиллярная
Производитель	Agilent
Описание	

Хроматограмма



Пики

№	Время, мин	Отн.объем	Компонент	Высота, мв	Площадь, мв*ми н	Высота, %	Площадь, %
1	17,68	0,00		2,061	0,4094	100,0000	100,0000
				2,061	0,4094	100,0000	100,0000

Рисунок Б. 8 – Водный раствор бензола с сорбентом Mg^{2+}