

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

Институт Машиностроения

Кафедра «Нанотехнологии, материаловедение и механика»

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

(код и наименование направления подготовки)

Материаловедение и технологии наноматериалов и покрытий

(направленность (профиль))

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

на тему

«Новые сорбционные материалы для очистки сточных вод от  
нефтепродуктов и фенола»

Студент

Я. И. Емелин

(И.О. Фамилия)

\_\_\_\_\_ (личная подпись)

Руководитель

М.В. Дорогов

(И.О. Фамилия)

\_\_\_\_\_ (личная подпись)

Нормоконтроль

В. Г. Виткалов

(И.О. Фамилия)

\_\_\_\_\_ (личная подпись)

Руководитель магистерской  
программы

д.т.н., профессор, Г.В. Клевцов

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

\_\_\_\_\_ (личная подпись)

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

**Допустить к защите**

И. о. заведующего кафедрой

к.т.н. Селиванов А. С.

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

\_\_\_\_\_ (личная подпись)

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

Тольятти, 2017

## АННОТАЦИЯ

Магистерская диссертация содержит 93 страницы, в том числе 39 рисунков, 22 таблицы, 81 источник, 1 приложение.

Во введении представлена общая характеристика проблемы исследования, обоснована актуальность, поставлена цель данного исследования, сформулированы задачи исследования, определены объект и предмет исследования, научная новизна, практическая значимость, а также указаны структура и объем работы.

Первый раздел посвящен аналитическому обзору литературных и патентных источников по теме магистерской диссертации. В частности, были рассмотрены основные на данный момент методы очистки сточных вод, их возможности, а также положительные и отрицательные стороны. В результате была поставлена цель и сформулированы задачи по созданию нового сорбционного материала.

Во втором разделе приведено подробное описание применявшихся в работе методов получения и исследования материала, свойства этих методов и их основные характеристики.

Третий раздел посвящен изучению методик, применявшихся в работе. Было представлено несколько способов получения нового сорбционного материала, проведены исследования морфологии и химического состава проб сорбентов, их сорбционной способности по отношению к нефтепродуктам и фенолу, и их сорбционной емкости на органическом красителе. Также была описана методика создания нового сорбционного материала и приведены результаты исследований.

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Введение.....                                                                                           | 4  |
| Глава 1 Методы очистки сточных вод .....                                                                | 7  |
| 1.1 Современные методы очистки сточных вод .....                                                        | 7  |
| 1.2 Механические методы очистки сточных вод .....                                                       | 7  |
| 1.3 Химические методы очистки сточных вод.....                                                          | 14 |
| 1.4 Физико-химические методы очистки сточных вод .....                                                  | 22 |
| 1.5 Биологические методы очистки сточных вод .....                                                      | 26 |
| 1.6 Сорбционные методы очистки сточных вод .....                                                        | 28 |
| 1.7 Выбор объекта исследования и постановка цели и задач.....                                           | 38 |
| Глава 2. Методы получения и исследования сорбционных материалов.....                                    | 40 |
| 2.1 Метод получения сорбционных материалов на основе глины и древесных<br>опилок.....                   | 40 |
| 2.2 Методы исследования структуры и свойств .....                                                       | 42 |
| 2.2.1 Сканирующая электронная микроскопия.....                                                          | 42 |
| 2.2.2 Низкотемпературная газовая адсорбция.....                                                         | 44 |
| 2.2.3 Оптическая микроскопия .....                                                                      | 47 |
| 2.2.4 Спектроскопические методы исследования.....                                                       | 49 |
| 2.2.4.1 УФ-спектрофотометрия.....                                                                       | 49 |
| 2.2.4.2 ИК-спектроскопия.....                                                                           | 52 |
| 2.2.4.3 Спектрофлуориметрия.....                                                                        | 55 |
| 2.2.4.4 Газовая хроматография.....                                                                      | 57 |
| 2.2.4.5 Масс-спектрометрия .....                                                                        | 59 |
| Глава 3 Структура, свойства и методика получения сорбционного материала<br>.....                        | 62 |
| 3.1 Способ получения .....                                                                              | 62 |
| 3.2 Исследование морфологии поверхности, структуры, химического состава<br>разработанных сорбентов..... | 63 |
| 3.3 Исследование сорбционной способности.....                                                           | 65 |
| 3.4 Методика получения сорбционных комплексов .....                                                     | 82 |
| Заключение .....                                                                                        | 83 |
| Список используемой литературы .....                                                                    | 84 |
| Приложение .....                                                                                        | 93 |

## **Введение**

Основная экологическая проблема в современном мире – это непрекращающиеся выбросы загрязненных сточных вод в гидросферу. В связи с этим фактором, защита водоемов и водных ресурсов выходит на передовые позиции среди решаемых проблем современности.

Чаще всего со сточными водами предприятий попадают в водоемы токсические вещества, особое внимание среди которых привлекают органические вещества всевозможных классов, такие как нефтепродукты, фенол и его производные. Самыми опасными являются хлорфенолы, так как они обладают действием токсического характера, повреждающим генную и клеточную системы человеческого организма [1]. Из 40 идентифицированных фенольных соединений 11 % относятся к веществам 1 и 2 классов опасности, а 18 % – не нормированы (не имеют установленных значений ПДК), что показывает анализ стоков заводов и предприятий. Загрязнение водоемов стоками с нефтепродуктами приводит к гибели флоры и фауны в водоемах. Урон экологической обстановке водоемов, прежде всего приносит отсутствие обмена кислородом с гидросферой, возникающем в процессе распределения молекул нефтепродуктов в виде пленки в приповерхностном слое воды. Теряется эффективность в работе очистных сооружений и замедляется развитие активного ила в результате сброса нефтепродуктов на биологические очистные сооружения, а нефть оказывает губительное действие на систему биоорганизмов.

Очистные сооружения должны иметь любые предприятия, имеющие в своих сточных водах нефтепродукты в любой концентрации.

Химический состав нефтесодержащих вод укажет на способы и приемы удаления загрязнений, эффективно очищая сточные воды от нефтепродуктов и фенолов. Учитывая максимальные концентрации нефтепродуктов и фенолов, превышающих ПДК, выбираются соответствующие очистные сооружения. Методы очистки стоков подразделяют на: механические,

химические, физико-химические и биологические. Очистка является комбинированной, если применяется сразу несколько видов очистки. В зависимости от вредности загрязнений и их характера в каждой конкретной ситуации определяется тот или иной метод очистки. В действительности, как самый уникальный, выбирается комплексный способ очистки воды, как позволяющий получить на выходе наиболее качественно очищенную воду от вредных примесей.

В настоящее время рассматривается применение древесных опилок для удаления фенолов, ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов из сточных вод, что является объектом многих исследований [2,3,4,5]. Опилки являются природно-органическим материалом, экономически выгодным и имеющимся повсеместно.

Цель – создание новых сорбционных материалов на основе органических веществ для очистки сточных вод от фенола и нефтепродуктов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) Провести литературный обзор по теме исследования.
- 2) Подобрать необходимые компоненты с целью создания сорбционных материалов.
- 3) Разработать методику создания сорбентов.
- 4) Исследовать структуру и химический состав сорбционных материалов.
- 5) Провести испытания полученных сорбентов на эффективность очистки сточных вод от фенола и нефтепродуктов.

Объект исследования: очистка сточных вод нефтехимических предприятий.

Предмет исследования: сорбционные материалы для очистки сточных вод.

Практическая значимость состоит в том, что были получены новые сорбционные материалы, проведены испытания новых сорбционных

материалов, показана их эффективность при очистке воды от нефтепродуктов, в частности, от дизельного топлива и фенолов.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Методика получения нового сорбционного материала.
- 2) Сорбционная емкость и способность полученных сорбентов к нефтепродуктам и фенолам.

Научная новизна:

- 1) разработана методика создания новых сорбционных комплексов на основе органических материалов;
- 2) созданы сорбционные комплексы на основе органических материалов – глина и древесный наполнитель – с активацией ортофосфорной кислотой.

Апробация результатов исследования (результаты исследования докладывались на Международной конференции «Композит-2016», а также на семинарах НИО-3 Тольяттинского государственного университета). Исследовательская часть работы была выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки РФ, постановления № 220, в ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет» договор №14.B25.31.0011.

Магистерская диссертация содержит 93 страницы, в том числе 39 рисунков, 22 таблицы, 81 источник, 1 приложение.

Работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка источников литературы и приложения.

Личный вклад автора: написание литературного обзора, создание сорбентов на основе природных материалов, исследование поверхности полученных сорбентов и их сорбционной емкости.

В приложении указаны публикации по теме исследования.

## **Глава 1 Методы очистки сточных вод**

### **1.1 Современные методы очистки сточных вод**

Сточные воды предприятий и заводов содержат большое количество различных химических соединений и вредных веществ. Наиболее распространенными и слабо очищаемыми являются нефтепродукты и фенолы. Эти вредные химические вещества негативно сказываются на санитарном состоянии водоемов при попадании в воду. Отсюда возникает необходимость в глубокой очистке и возможно доочистке стоков перед их применением в различных хозяйственно-питьевых, некоторых промышленных целях или сбросом в водоемы [6].

Химические соединения в природе могут распадаться сами под действием перепада температур, солнечного света, изменения влажности и других факторов, происходящих в течение определенного времени. Но они все равно успевают нанести вред различным организмам в водной среде, так как зачастую концентрация химических веществ, попавших в водоемы со стоками предприятий, превышает предельно допустимые значения в несколько раз.

Данная проблема сподвигла ученых всего мира продолжать искать универсальные пути ее решения. Существуют различные виды очистки: физико-химические, механические, биологические и химические. На практике, в реальных условиях можно встретить в большинстве случаев комбинацию данных методов. Такой вариант может привести к повышению эффективности в очистке сбрасываемых вод и снижению концентраций загрязнений до значений, близких к ПДК.

### **1.2 Механические методы очистки сточных вод**

Механическая очистка – это такой вид очистки, при котором загрязненные воды возможно очистить от грубодисперсных примесей. Чаще всего применяются такие методы, как [7]:

- Процесс извлечения из стоковых вод твердых частиц, которые оседают под силой тяжести на нефтеуловителях и ловушках называется отстаиванием;
- Процесс удержания средних и крупных частиц на решетке или сите называется процеживанием;
- Процесс задерживания маленьких частиц, песка на зернистых и сетчатых фильтрах называется фильтрованием;

Сама по себе механическая очистка, как отдельный метод, применяться может, но осуществляется это крайне редко. Существование такой возможности выгодно, если после механической очистки вода достигнет надлежащего качества (после очистки возможно возвращение воды в рабочий процесс).

Выделение грубодисперсных примесей, у которых плотность отлична от плотности воды, наиболее просто и дешево осуществить методом отстаивания – загрязнения всплывают на поверхность или оседают на дно под действием силы тяжести [7]. Отлов взвешенных частиц из стоков происходит на первичных отстойниках. К их главной характеристике работы относится эффективность отстаивания (осветления). Она определяется из выражения:

$$\mathcal{E} = (C_1 - C_2) \cdot 100\%,$$

где  $C_1$  - начальная концентрация взвешенных частиц в сточной воде,  $C_2$  – конечная (допустимая) концентрация взвесей в очищенной воде [7].

Тонкослойный отстойник-нефтеловушка в последнее время занял прочную позицию в сфере извлечения нефтепродуктов из сбрасываемых вод. Все более часто их применение [8], становится необходимым, когда требуется обеспечить тонкослойное отстаивание (рисунок 1.1). В связи с этим, появилась возможность отказаться от отстойников дополнительного отстаивания в пользу отстойника-нефтеловушки.



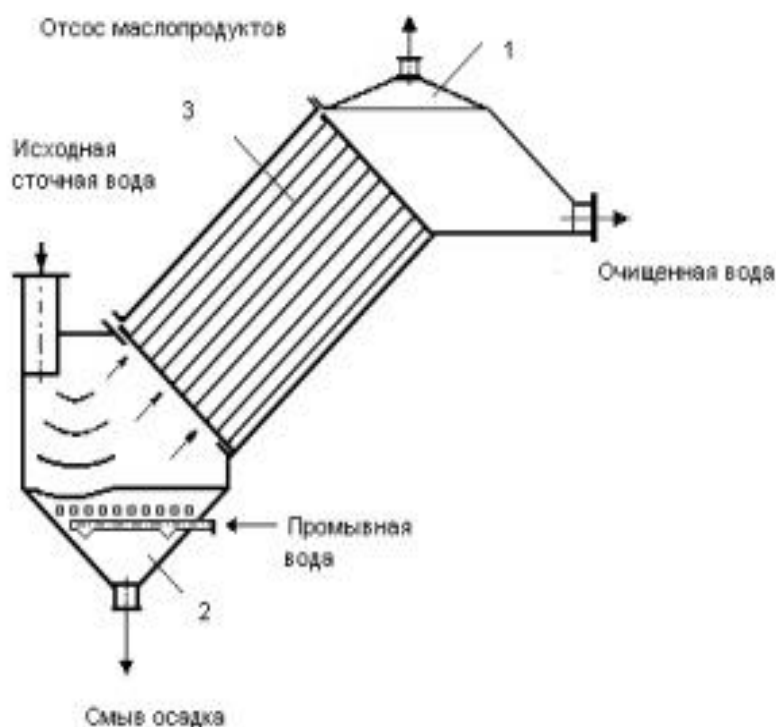


Рисунок 1.1 – Конструкция тонкослойного отстойника-нефтеловушки:

1 – корпус; 2 – осадкоуплотнитель; 3 – наклонные пластины

Отдельно стоит такой метод механической очистки, как мембранный. Высокая точность разделения веществ – главный критерий данного метода очистки. Полупроницаемая мембрана – перегородка, которая обладает свойством пропускать определенные компоненты смесей в жидком или газообразном состоянии. С целью очистки стоков, различных растворов и их для их концентрации, а также для обработки воды широко используют мембранный метод. Мембраны изготавливают из разных материалов и по различным технологиям, что позволяет использовать полученные мембраны для разных методов очистки (микрофильтрация [9], электродиализ, обратный осмос, ультрафильтрация и др.).

В работе [10] описаны исследования, проведенные по очистке сбрасываемых вод Тегеранского НПЗ от нефтепродуктов. Были комбинированы мембранные методы – ультрафильтрация и обратный осмос

[11, 12]. Мембраны были изготовлены из материалов – полисульфона (рисунок 1.2) и полиакрилонитрила.

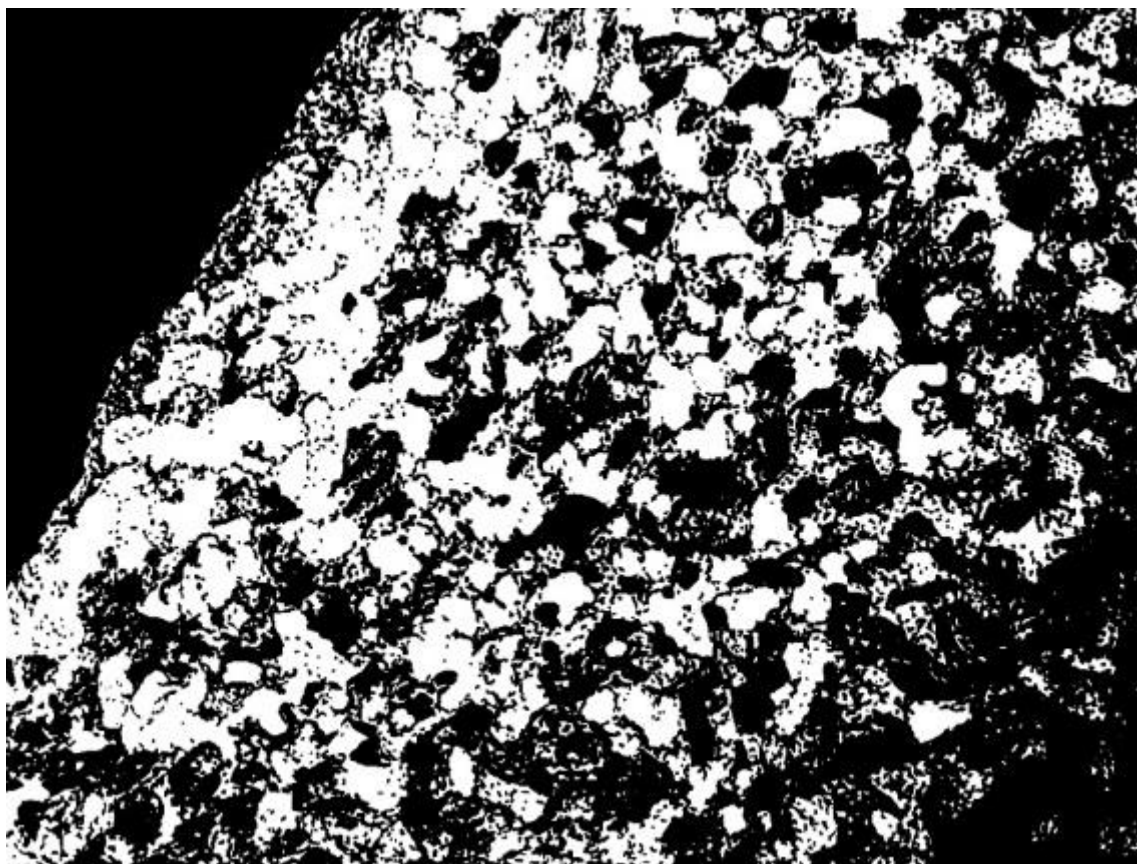


Рисунок 1.2 – Мембрана из полисульфона

Мембраны из полиакрилонитрила показали более высокие результаты очистки воды (таблица 1.1) и менее покрывались загрязнителями, чем мембраны из полисульфона.

Таблица 1.1 – Результаты экспериментов на мембранах по очистке[10]

| Вид загрязнения        | Начальная концентрация загрязнения | Мембрана из полиакрилонитрила (конечная концентрация загрязнения) | Мембрана из полисульфона (конечная концентрация загрязнения) |
|------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Масла и жирные кислоты | 78 мг/л                            | 2,2 мг/л                                                          | 0,2 мг/л                                                     |

Продолжение Таблица 1.1 – Результаты экспериментов на мембранах по очистке[10]

|               |         |         |           |
|---------------|---------|---------|-----------|
| Нефтепродукты | 81 мг/л | 20 мг/л | 18,5 мг/л |
|---------------|---------|---------|-----------|

Также в работе [13] была рассмотрена микрофильтрация промышленных, содержащих нефтепродукты, стоков, выполненная с использованием полиамидной мембраны. Было подробно рассмотрено влияние различных рабочих параметров, например, трансмембранный перепад давления и число Рейнольдса на устойчивое состояние потока растворенного вещества.

Начальная концентрация нефти в промышленной водонефтяной эмульсии была установлена на отметке 192 мг/л со средним размером капельки масла в диапазоне от 0,01 до 47 мкм. Обработанные промышленные, содержащие нефтепродукты, воды характеризовали с точки зрения таких физических и химических свойств, как электропроводность, общее количество растворенных твердых веществ, и химическое потребление кислорода.

Концентрация нефтепродуктов после очистки в фильтре (рисунок 1.3) оказалась на отметке около 4,5 мг/л, что является хорошим показателем. Данные, полученные в результате экспериментов, показали, что микрофильтрация представляется как один из эффективных методов и технология экологически подходит для очистки промышленных, содержащих нефтепродукты, сбрасываемых вод.

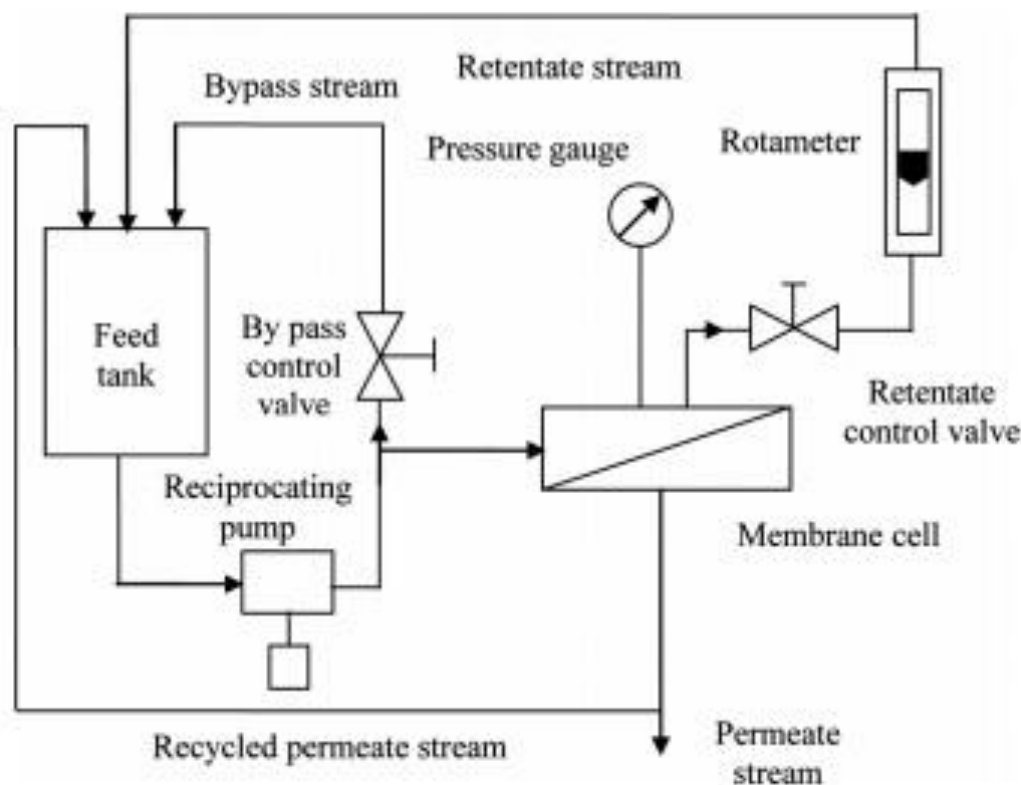


Рисунок 1.3 – Структура мембранного модуля [13]

Мембраны могут быть изготовлены из разного материала и в зависимости от своей структуры могут быть керамическими [14, 15, 16] или полимерными [17].

В работах [18, 19] были выполнены эксперименты по очистке замазученных сбрасываемых вод НПЗ. Была разработана трубчатая керамическая ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) конструкция, которая использовалась, как система по очистке нефтесодержащих сточных вод, сбрасываемых с Тегеранского НПЗ. Через эту систему пропускают пропитанные маслом и жирами сточные воды с концентрацией 4 мг/л на выходе после очистки, что соответствует национальному стандарту, и демонстрируют высокую эффективность деструкции нефтепродуктов, около 95 % (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Эффективность обработки стоков [18]

| Параметр              | Начальная концентрация, мг/л | Конечная концентрация, мг/л |
|-----------------------|------------------------------|-----------------------------|
| Масла и нефтепродукты | 26                           | 5                           |
| Углеводороды          | 141                          | 24                          |

Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1.4. Она состоит из 3 контуров в данной системе: основной цикл, цикл обратной промывки и химический контур. Для контроля температуры подачи, был обогреватель, также змеевик охлажденной воды, чтобы поддерживать ее постоянной. Каждая емкость была оснащена термостатом для выставления определенной температуры.

Объем емкости был 90 л. Давление было установлено в диапазоне 0,75–1,75 бар, скорость фильтрации оказалась в диапазоне 0,75–2,25 м/с и необходимая температура подачи была выставлена в диапазоне 25–40 °С.

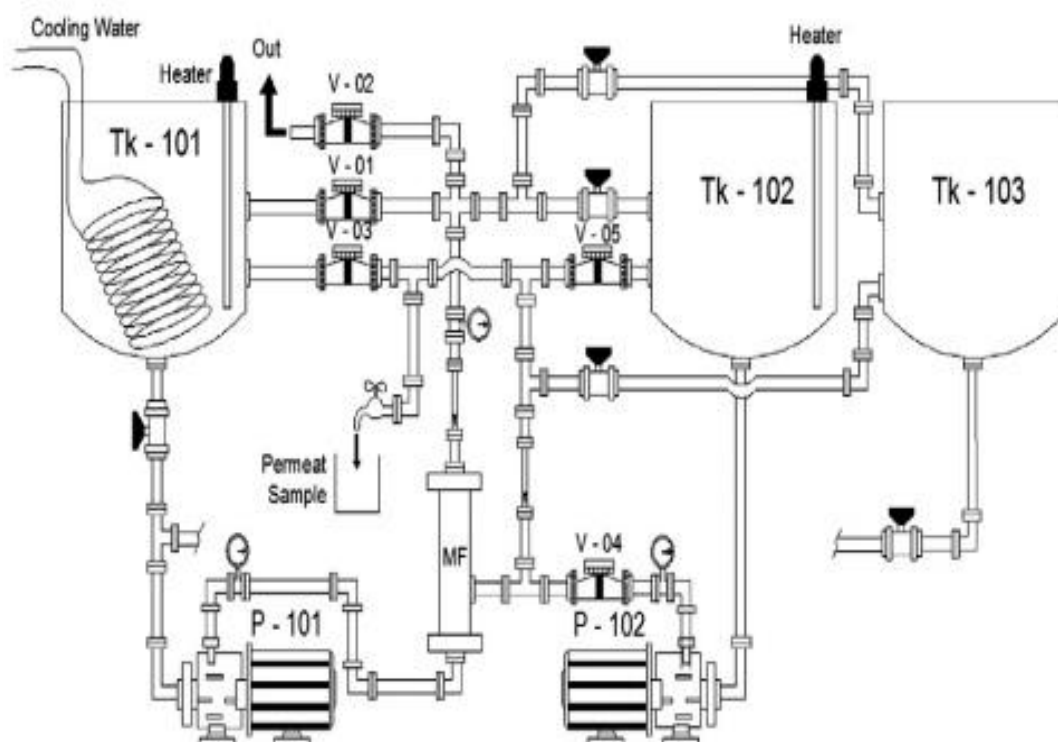


Рисунок 1.4 – Схема конструкции установки [18]

Накопление загрязнений в рабочей сфере, где непосредственно происходит выделение загрязнителей из воды, является основным недостатком мембранного способа очистки сбрасываемых вод.

Более высокий результат механическая очистка показывает при фильтрации промышленных вод. Тут результат достигает 95 %. По бытовым водам результаты не такие высокие – 65 %. Главная задача – подготовка воды к следующим методам очистки. Механическая очистка оправдана при очищении слабо загрязненных сбрасываемых вод, в первую очередь своей экономической выгодой. Механическая очистка по праву стоит первым звеном в цепи процессов по очистке сточных вод. Далее будет нужна доочистка, а она может быть выполнена в дальнейшем с помощью применения методов наиболее глубокой очистки, представленной, физико-химическими или химическими способами.

### **1.3 Химические методы очистки сточных вод**

Методами, при которых возникает окисление нефтепродуктов или фенолов в сточных водах, являются химические. Происходит такое окисление, в основном, за счет озона или хлора.

Из двух основных окислителей  $O_3$  имеет самую высокую разрушительную способность, что позволяет ему окислять многие вещества углеводородного происхождения в воде в условиях нормальной температуры. При помощи озонации есть возможность достигнуть более высокой степени регенерации стоков, содержащих в себе один загрязнитель углеводородного происхождения. Концентрация содержания нефтепродуктов в процессе этой очистки падает до  $0,05 \text{ мг/дм}^3$  и ниже. Высокоэнергетическое облучение (УФ), а также катализаторы позволят повысить насыщенность процесса озонации..

Главной проблемой такой очистки оказываются промежуточные продукты распада углеводов. Они остаются в воде и также относятся к

загрязнителям. Все же, данный способ гидроочистки стоков является достаточно энергоемким и дорогим.

В работе [20] было проведено фотокаталитическое окисление и минерализация нефти сбрасываемых вод НПЗ на катализаторе из диоксида титана в фотокаталитическом циркуляционном реакторе. Эксперименты были проанализированы с использованием методологии поверхности отклика. Для того, чтобы проанализировать процесс, были изучены четыре значимые переменные: pH (2–10), концентрации катализатора (0–200 мг/л), температура (22,5–52,5 °C) и время реакции (30 – 150 мин) и очистка нефтепродуктов, как процесс реакции. Из данных, полученных при дисперсионном анализе выявлено, что эффекты первого порядка – время реакции, pH, температура и концентрация катализатора и второго порядка – влияние pH, концентрации катализатора и температуры – оказываются основными влиятельными факторами на эффективность разложения нефтепродуктов. Максимальное удаление нефтепродуктов, более чем на 83%, было достигнуто при оптимальных условиях (pH = 4, концентрация катализатора 100 мг/л, температура 45 °C и время реакции 120 мин). Кинетика реакции показала, что реактивная энергия активации для разложения нефтепродуктов должна быть 19,34 кДж/моль.

Также было рассмотрено в работах [21 – 27] электрохимическое разложение фенола и 2-хлорфенола. Была использована в данном исследовании [21] электрохимическая обработка фенола и 2-хлорфенола на Pt/Ti электродах. Оптимизируя прикладываемый ток, водный раствор объемом 30 мл с концентрацией 10 мМ фенола и 2-хлорфенола подвергали электрохимическому деструкции под воздействием электрического тока в диапазоне 20-200 мА с помощью системы FTEC (рисунок 1.5) при скорости потока 4,0 мл/мин с использованием Pt/Ti электрода.

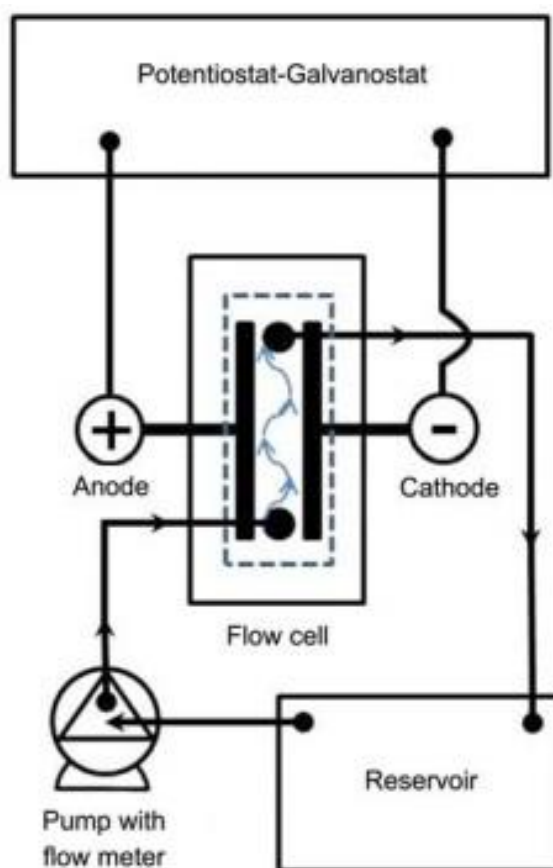


Рисунок 1.5 – Схема устройства для проведения электрохимического разложения [21]

На рисунке 1.6 показана быстрота удаления для фенола и 2-хлорфенола при воздействии электрического тока в течение 1 часа. Для наглядности эффективности электрохимической очистки были рассчитаны площади пиков. По графикам видно, что эффективность очистки повышается с увеличением тока.



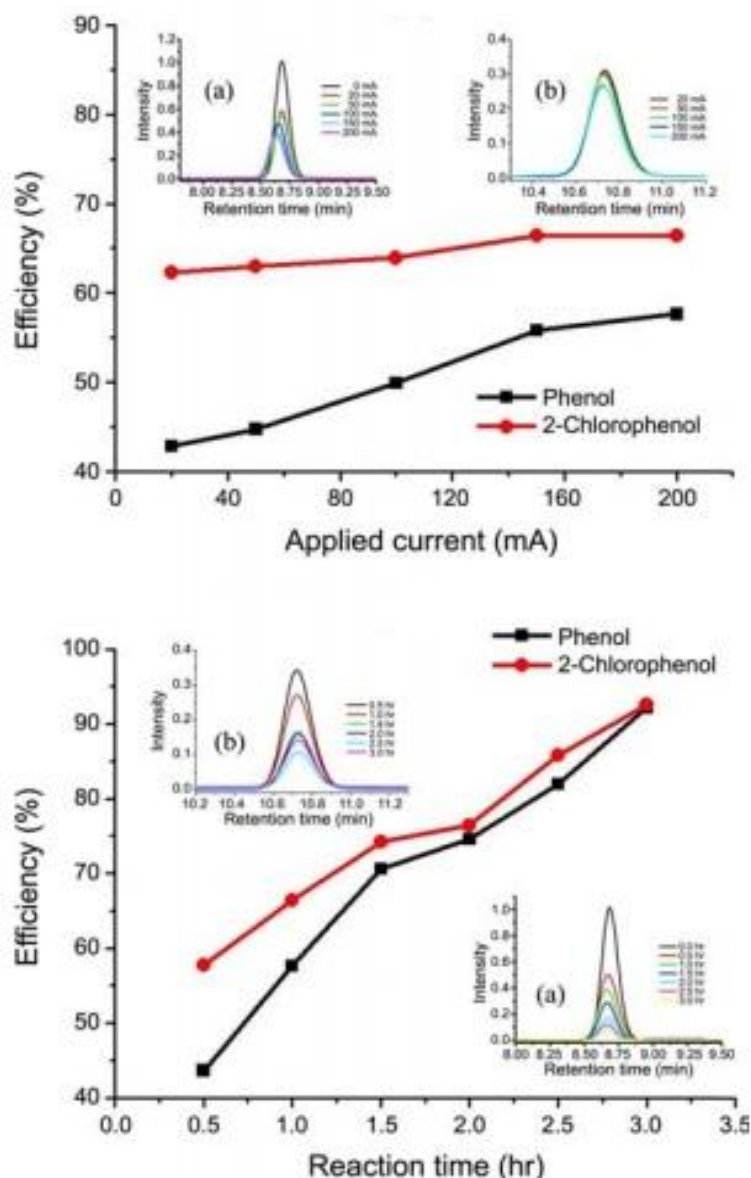


Рисунок 1.6 – Эффективность электрохимического разложения фенола и 2-хлорфенола как функция от приложенного тока за 1 час на Pt/Ti электродах [21]

Для случая, когда была проведена электрохимическая очистка водного раствора фенола, эффективность разложения составила 57,7 %, даже когда был приложен ток 200 мА. В случае с 2-хлорфенолом было также использовано электрохимическое разложение, используя тот же метод, что был использован для разложения фенола.

В результате, за 1 час очистки, эффективность удаления 2-хлорфенола была выше, чем для фенола. Даже за время очистки 1 час, когда была подача тока всего 20 мА, эффективность разложения составила 62,4%.

В дальнейшем, были проведены исследования разложения фенола и 2-хлорфенола на алмазных, допированных бором электродах. Все условия экспериментов были соблюдены в точности, как при Pt/Ti электродах. Рисунок 1.7 свидетельствует об эффективности применяемых электродов на разложение химических веществ. Эффективность также повышается с увеличением тока с 20 до 200 мА. Исследования проводились также за время 1 час. Эффективность деструкции фенолов при токе в 20 мА составляла 48,2 %, а при приложении тока в 200 мА повышалась до 64,8 %.

Для 2-хлорфенола результаты были следующими: при токе 20 мА – 58,2 %, при повышении тока до 200 мА эффективность увеличивалась до 76,2 %.

При сравнении, данные результаты представляются наиболее эффективными, нежели результаты с исследований на Pt/Ti электродах. Следовательно, целесообразно применение при электрохимическом разложении алмазных, допированных бором электродов.

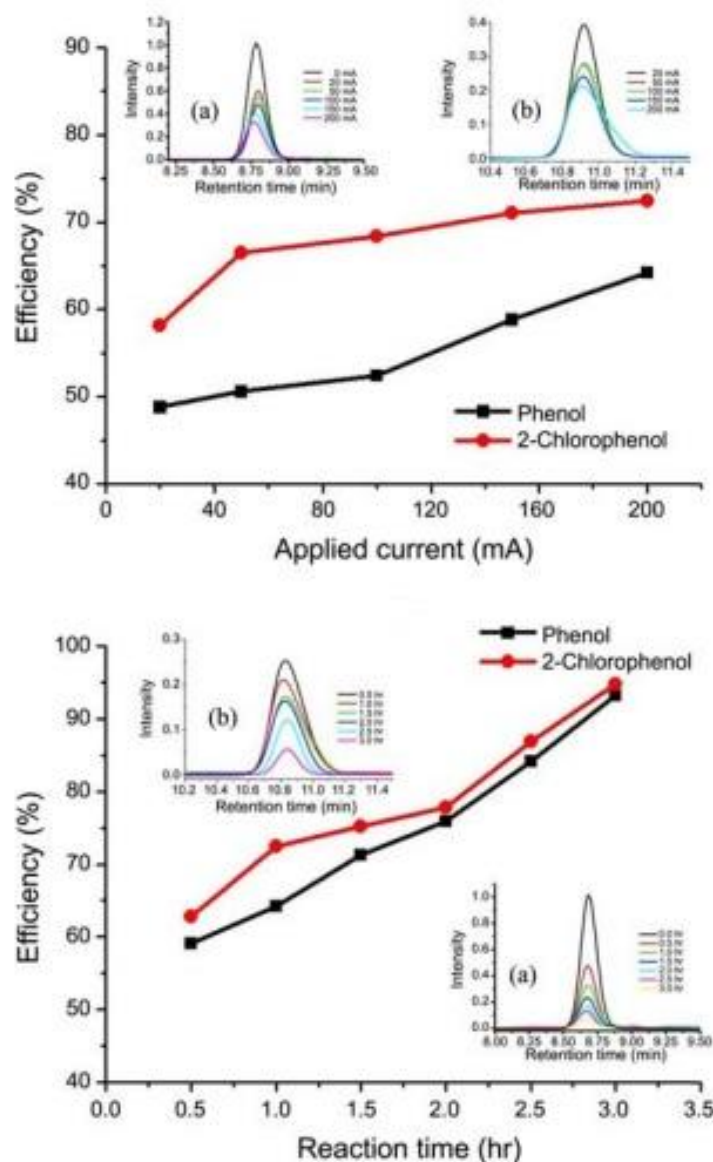


Рисунок 1.7 – Эффективность электрохимического разложения фенола и 2-хлорфенола как функция от приложенного тока за 1 час на алмазных, допированных бором электродах [21]

На данных графиках можно увидеть, что с повышением тока растет эффективность регенерации сбрасываемых вод.

В работе [30] была исследована деструкция фенола при различных начальных концентрациях между значениями  $2 \times 10^{-4} \times 10^{-3}$  М. Результаты экспериментов (рисунок 1.8) показали, что реакция не зависит от начальной концентрации фенола и может быть вычислена из уравнения первого порядка, то  $R = k_{\text{obs}}[\text{Ph}]$ , где  $k_{\text{obs}}$  и  $[\text{Ph}]$  – константа скорости реакции и

концентрация фенола, соответственно. Значение константы скорости лежит в диапазоне  $(6,71 \pm 0,04) \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ .

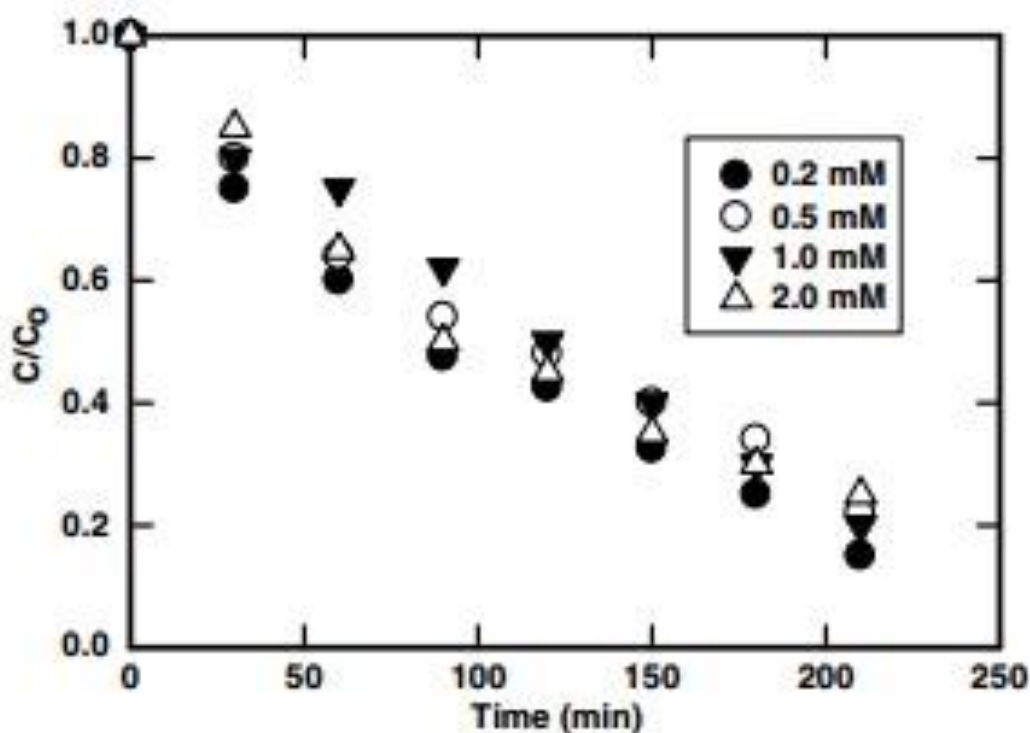


Рисунок 1.8 – Эффективность удаления фенола [30]

Торрес и соавторы (2003) изучали прямое электрохимическое окисление фенолов и вычислили следующие константы скорости  $0,28$  и  $0,52 \text{ мин}^{-1}$  для фенола и п-фенол, соответственно. Было применено прямое электрохимическое разложение исходного фенола с концентрацией  $15 \text{ mM}$  с помощью Ti/Pt электрода в электролите  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  концентрацией  $0,7 \text{ M}$  при pH 2. Канисарес и соавторы. (2005) изучали прямое электрохимическое окисление замещенных фенолов с использованием допированного бором алмазного анода и вычислили константы скорости  $6,19 \times 10^{-2}$ ,  $2,45 \times 10^{-1}$ , и  $2,3 \times 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$  для 4-хлорфенола и 2,4,6-трихлорфенола, соответственно, при pH 2 и с начальной концентрацией фенола  $1 \text{ mM}$  в растворе электролита  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с концентрацией  $0,035 \text{ M}$ .

Была предложена в результате исследований молекулярно-кинетическая модель концентрации продуктов окисления и времени прохождения реакции. Модель успешно предсказала концентрации изменения основных видов, на примере разложения 2-хлорфенола (рисунок 1.9). Было выявлено 89 % очистки в ходе эксперимента.

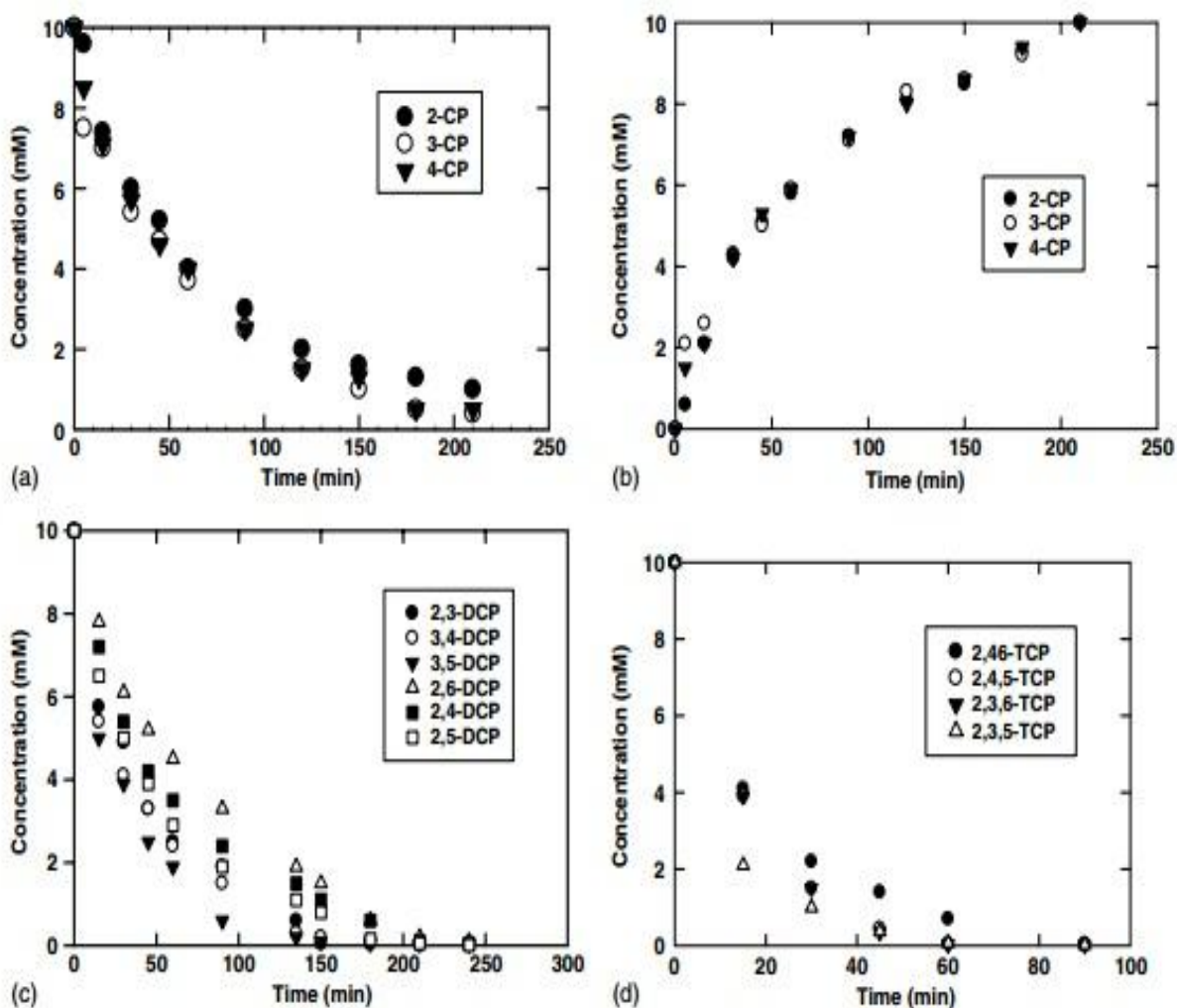


Рисунок 1.9 – Разложение хлорфенолов: а) моноклорфенол; б) изменение концентрации хлорида в ходе окисления моноклорфенолов; в) дихлорфенол; д) трихлорфенол [30]

Также были проведены испытания по регенерации сбрасываемых вод от производных фенола – нитрофенола [28, 29], разложение фенола на

алмазных электродах, обогащенных бором [31, 32] и 2,4-дихлорфенола на графитных электродах [33, 34].

#### **1.4 Физико-химические методы очистки сточных вод**

После изначальной механической очистки концентрация нефтепродуктов в воде снижается до 50-70 мг/л. Но такие концентрации загрязнителей превышают величины, при которых эта вода может быть отправлена на биологическую очистку, так как при таких концентрациях углеводородов биоорганизмы погибнут. Поэтому для дальнейшего снижения концентрации загрязняющих веществ вода отправляется на физико-химическую очистку.

Она обычно представляется тремя видами:

- коагуляционная;
- флотационная;
- сорбционная.

Метод, позволяющий увеличить эмульгированные частицы в ходе их взаимодействия, а также соединить их в агрегаты, и называется коагуляцией.

Электрокоагуляция, в свою очередь, за счет воздействия электрическим током, проводит глубокую гидроочистку и снижает применение химических соединений при очистке, чтобы избежать дополнительного загрязнения сбрасываемых вод в ходе процесса очистки. Коагуляционные установки позволяют очистить воду до остаточного содержания углеводородов в воде 15–20 мг/дм<sup>3</sup> [35].

В работе [36] авторами была описана гидроочистка стоков нефтеперерабатывающего предприятия с помощью электрокоагуляции и аэробного биореактора. Такой подход к очистке достаточно результативен и позволяет удалить до 88 % загрязнений нефтью сбрасываемых вод. Высвобождения алюминия из электродов в ходе экспериментов обнаружено не было. Недостаточность метода электрокоагуляции была компенсирована

доочисткой в биореакторе. Конечная концентрация нефтепродуктов была равна 600 миллиграмм на литр, тогда как, после обычной биологической очистки концентрация вредных веществ составляет 933 мг/л. В сочетании с электрокоагуляцией биореактор позволяет достигнуть почти полного разложения нефтепродуктов в сточных водах НПЗ – 98%.

Также, в работах других авторов была рассмотрена регенерация стоковых вод методом электрокоагуляции в комплексе с мембранными ультрафильтрами [37, 38], с химической предочисткой [39], микрофильтрацией [40] и была разработана пилотная установка (рисунок 1.10) для электрокоагуляции воды на военных базах [41].

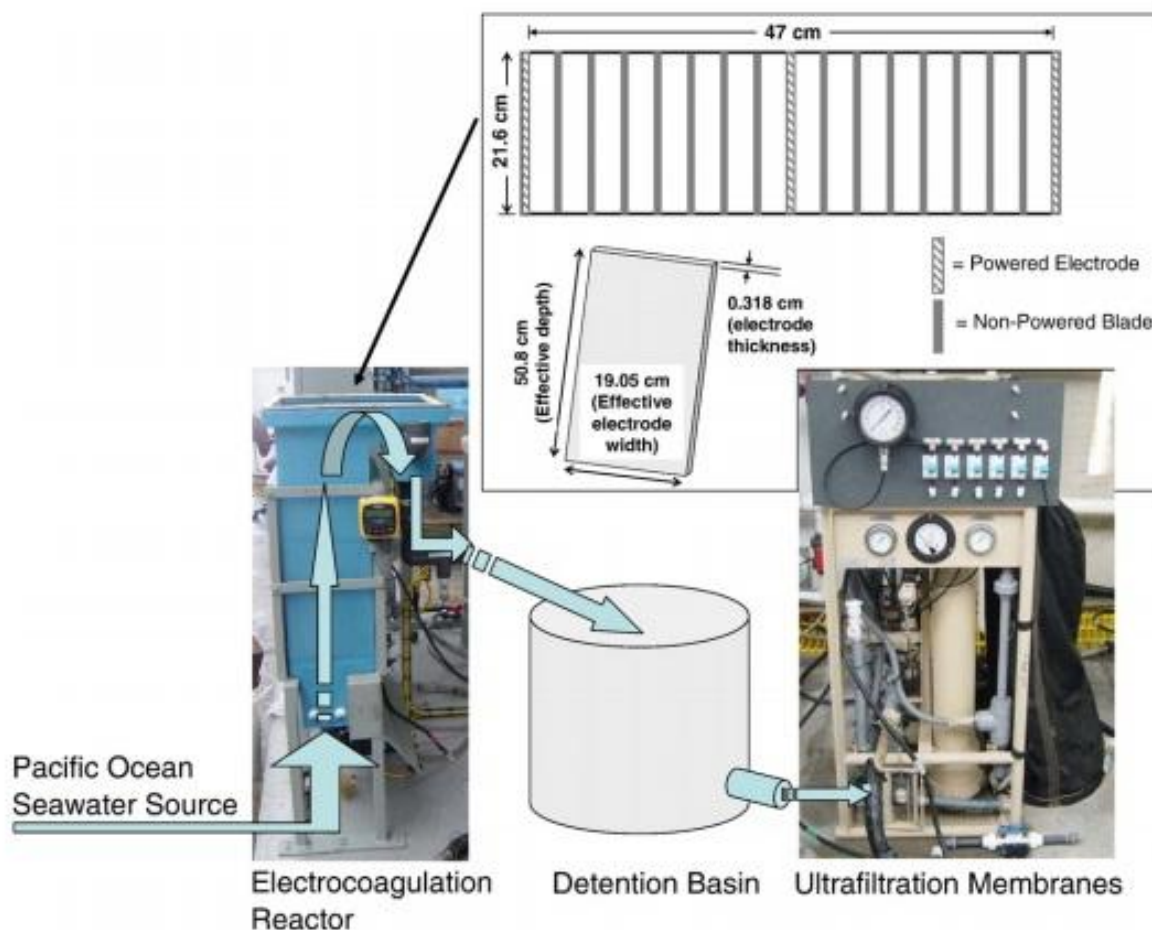


Рисунок 1.10 – Пилотная установка для электрокоагуляции [41]

Флотационная очистка также распространена при удалении различных загрязнений из воды. Специальный насос закачивает воздух в емкость



(рисунок 1.11) с загрязненной водой. Образующиеся пузырьки воздуха вступают во взаимодействие с частицами загрязнителя и всплывают на поверхность воды. Загрязнения находятся внутри всплывших пузырьков откуда легко удаляются.

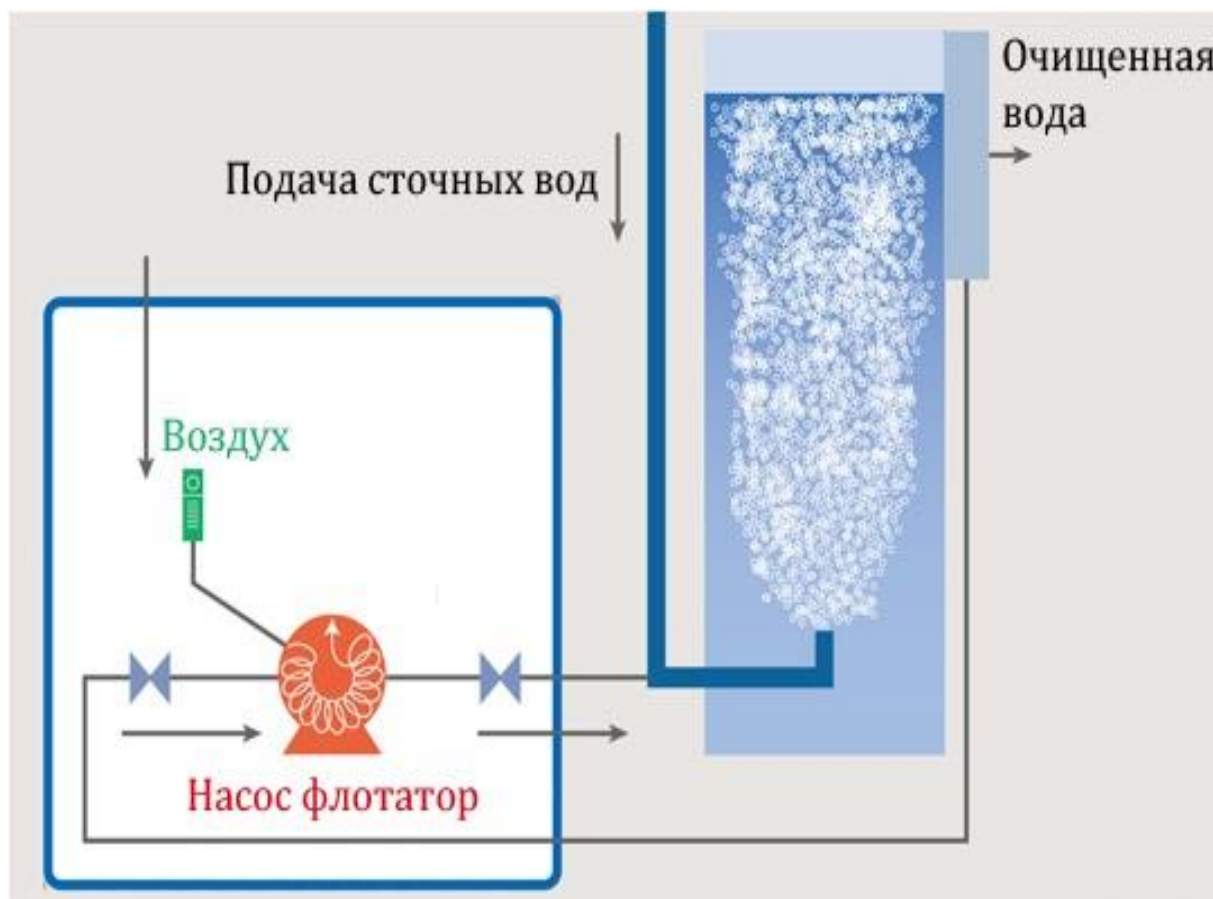


Рисунок 1.11 – Модель флотации сбрасываемых вод

В работе [42] были проведены эксперименты по флотации сбрасываемых вод на предмет очистки от нефтепродуктов. Флотация проводилась во флотационной установке, которая состояла из воздушного компрессора, крепления камеры давления, и флотатора (рисунок 1.12) с использованием сточных вод, отбираемых на выходе блока коагуляции. Во флотационную камеру, объем которой 1 литр, была помещена проба воды, объемом 750 мл. Затем в камеру начинает поступать воздух до достижения давления в камере 3-4 кг/см<sup>2</sup>. Давление было ослаблено, и в камере



наблюдалось выделение пузырьков воздуха. Время флотации составляло 20 мин. Затем пробы сточных вод были выведены через слив в нижней части флотатора.

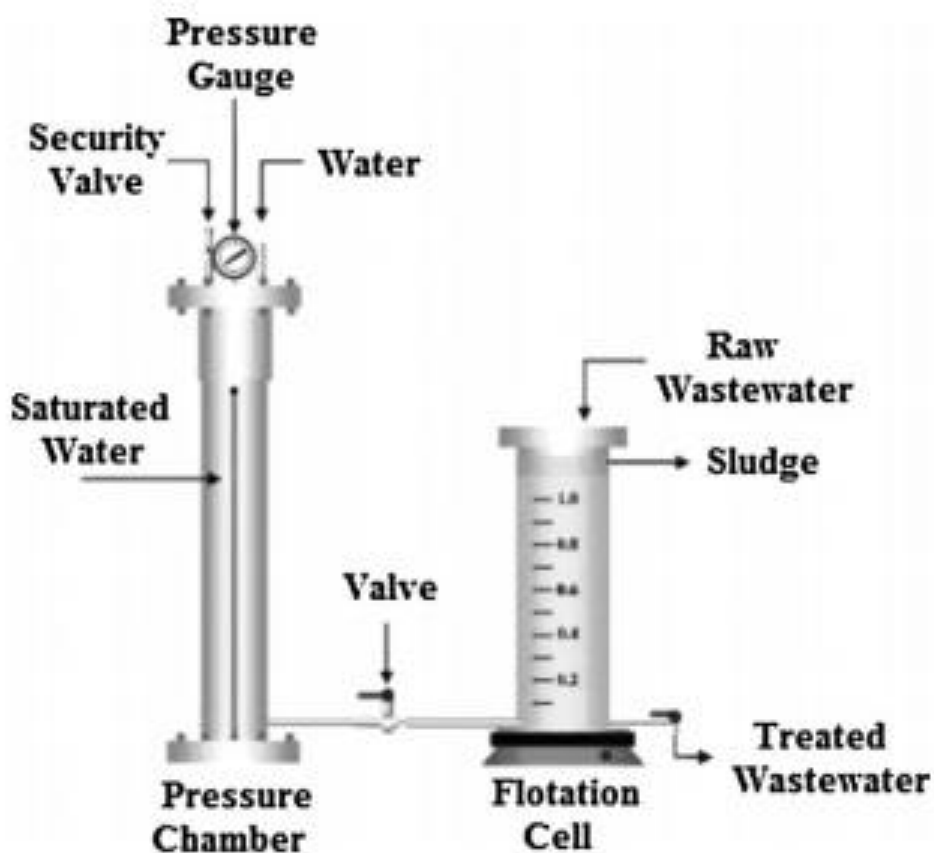


Рисунок 1.12 – Схематическое изображение лабораторной установки [42]

Процедура повторялась неоднократно. Содержание нефтепродуктов определялось до и после процесса флотации (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Эффективность деструкции нефтепродуктов [42]

| № опыта | P, атм. | Нач. конц.,<br>мг/л | Конеч.<br>конц., мг/л | % очистки |
|---------|---------|---------------------|-----------------------|-----------|
| 1       | 3       | 875                 | 332                   | 62        |
| 2       | 3,5     | 875                 | 260                   | 70        |
| 3       | 4       | 875                 | 174                   | 80        |

Продолжение Таблица 1.3 – Эффективность удаления нефтепродуктов [42]

|   |   |     |     |    |
|---|---|-----|-----|----|
| 4 | 4 | 875 | 210 | 76 |
| 5 | 4 | 875 | 112 | 87 |

Единственный принципиальный минус – требуется следить за размером пузырьков воздуха, так как маленькие не захватят загрязнение, а слишком большие могут взорваться, и частицы загрязнителя вновь окажутся в водной среде.

### 1.5 Биологические методы очистки сточных вод

Биологические методы гидроочистки стоков выступают в роли более универсальных методов, в связи с тем, что биологические объекты, ответственные за процесс, лучше всего справляются с органическими загрязнениями. Однако, концентрация загрязнителей должна быть приемлемой для применения биоочистки. В противном случае, биоорганизмы, ответственные за удаление загрязнений, погибнут. Биохимическая очистка сбрасываемых вод предприятий осуществляется в аэрофильтрах (биофильтры), аэротенках и биологических прудах.

Целью данной работы [43] имела место возможность изучить способы применения природных микроорганизмов *Hydrocarbonoclastic* и микроводорослей *Spongiocloris* в биореакторах для того, чтобы разложить углеводороды в сточных водах и развивать способности природных систем к сокращению выбросов, создающих парниковый эффект, за счет максимального контроля выбросов газа  $\text{CO}_2$  в атмосферу. Данные испытаний указывают на то, что максимальная удельная скорость роста *Spongiocloris* была на отметке ( $0,87 \pm 0,04$  в сутки) и продуктивность биомассы была на уровне ( $1,5 \pm 0,3$  г/л в день). При  $30^\circ\text{C}$  и pH (7,6 – 7,4)

биореактор показал хорошую эффективность удаления углеводов из стоковых вод (99,18%) в общем объеме.

В работе [44] было проведено исследование по очистке стоковых вод в биореакторе. Забор проб из стоковых вод для исследования был проведен на местных НПЗ. Сточные воды хранились в холодной комнате (4 °C) до использования. Две лабораторные установки с распределенным на поверхности анаэробным илом работали параллельно при комнатной температуре (25–29 °C). Объем реактора, диаметр и высота были 2,36 л, 94 мм и 430 мм соответственно. Он был спроектирован с соотношением внутренней переработки стоков 1:1, чтобы обеспечить хорошее распределение потока и лучшее перемешивание. Насос перистальтического типа осуществлял подачу воды в систему, в то время как сточные воды выходили из биореактора с помощью герметичной трубки с целью исключения проникновения атмосферного воздуха в систему, чтобы соблюдались условия эксперимента. Сбор газа происходил посредством вытеснения его водой. На рисунке 1.13 приведена принципиальная модель установки.

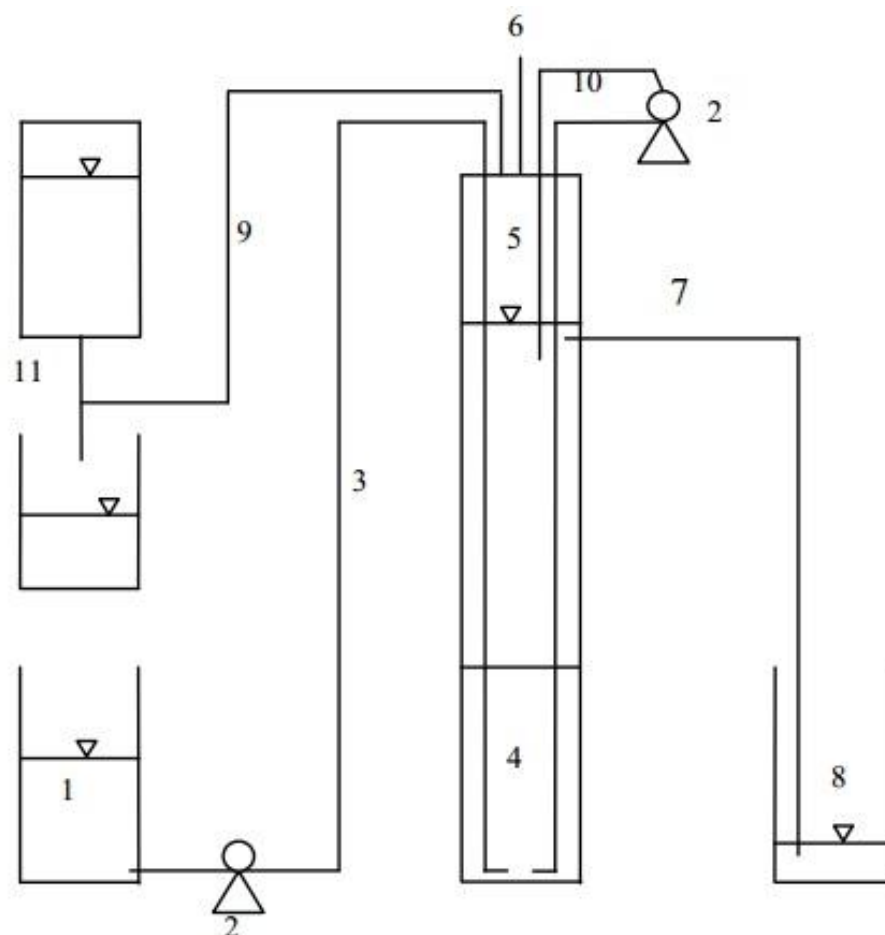


Рисунок 1.13 – Схематическое изображение модели установки. 1 – Емкость, 2 – Насос, 3 – Подача стоков, 4 – Зона ила, 5 – Зона газа, 6 – Точка отбора проб, 7 – Выход стоков, 8 – Резервуар для стоков, 9 – Канал подачи газа, 10 – Точка рециркуляции, 11 – Газовый коллектор [44]

Посевная часть биомассы была изготовлена из местного пальмового масла для гидроочистки сточных вод с завода. Скорость потока для реакторов была установлена на уровне 1,4 л/день при гидравлическом времени удерживания на уровне 40 часов.

Эффективность удаления загрязнений на 4 таких реакторах была достаточно высокой – соответственно 78, 82, 83 и 81 %.

## 1.6 Сорбционные методы очистки сточных вод

После биологической очистки, когда все же остается содержание загрязнений в воде, требуется дополнительная доочистка. Таким методом

доочистки может оказаться метод сорбционной гидроочистки стоковых вод от нефтепродуктов, как самый эффективный, позволяющий приблизиться к концентрации углеводородов на уровне значений, максимально приближенных к предельно допустимым значениям концентраций. Данный метод рекомендуют применять для вод с низкой загрязненностью нефтью [35].

В работе [45] была исследована возможность создания сорбирующих материалов комплексного типа, в основе которого лежит применение размолотого сырья растительного происхождения (опилки, тростник), полученных путем необходимой теплообработки и последующей за ней модификацией. В качестве термообработки и модификатора выступает в данном случае пиролиз.

Если возникает надобность, то сухой тростник измельченный до фракций размером 5–30 мм измалывают еще раз. Пиролиз измельченного тростника проводят в резервуаре, оборудованном клапанами выхода, в отсутствии кислорода. Это необходимо во избежание окисления получаемых сорбентов, а образующиеся газы выходят через клапаны. Пиролиз проводят в интервале температур от 250 до 500 °С, с шагом 25 °С. Пиролиз проводится по времени за 10, 20, 30, 45 и 60 минут. Аналогичным образом получают сорбенты, имеющие опилки в основе. Для сравнения эффективности использования сорбента используют коэффициент статической (максимальной) нефтеемкости  $K_1$ .  $K_1$  может быть определен в ходе погружения сорбента в чистый нефтепродукт (НП) и может быть выражен тремя способами: 1) как отношение масс поглощенной нефти или нефтепродукта к массе сорбента; 2) как соотношение объемов поглощенной нефти или нефтепродукта к объему сорбента и, 3) как отношение массы поглощенной нефти или нефтепродукта к площади сорбента в виде полотна.

Таблица 1.4 – Данные по сорбированию нефтепродуктов сорбентами на основе тростника [45]

| Наименование параметра           | Время, мин |     |     |
|----------------------------------|------------|-----|-----|
|                                  | 15         | 30  | 60  |
| Дизельное топливо                |            |     |     |
| Объем, мл                        | 5          |     |     |
| K <sub>1</sub> , г НП/г сорбента | 1,3        | 2,3 | 2,3 |
| Трансформаторное масло           |            |     |     |
| Объем, мл                        | 5          |     |     |
| K <sub>1</sub> , г НП/г сорбента | 2,0        | 3,0 | 3,2 |

Таблица 1.5 – Данные по сорбированию нефтепродуктов сорбентами на основе опилок [45]

| Наименование параметра           | Время, мин |     |     |
|----------------------------------|------------|-----|-----|
|                                  | 15         | 30  | 60  |
| Дизельное топливо                |            |     |     |
| Объем, мл                        | 5          |     |     |
| K <sub>1</sub> , г НП/г сорбента | 2,0        | 2,5 | 2,5 |
| Трансформаторное масло           |            |     |     |
| Объем, мл                        | 5          |     |     |
| K <sub>1</sub> , г НП/г сорбента | 3,0        | 3,3 | 3,3 |

Таблица 1.6 – Данные по сорбированию нефтепродуктов сорбентами на основе смеси сорбентов [45]

| Наименование параметра  | Время, мин |     |     |
|-------------------------|------------|-----|-----|
|                         | 15         | 30  | 60  |
| Дизельное топливо       |            |     |     |
| Объем, мл               | 5          |     |     |
| $K_1$ , г НП/г сорбента | 2,6        | 2,6 | 2,6 |
| Трансформаторное масло  |            |     |     |
| Объем, мл               | 5          |     |     |
| $K_1$ , г НП/г сорбента | 3,5        | 3,5 | 3,5 |

Полученные в работе [45–46] данные характеризуют получаемые посредством пиролиза сорбенты, если сравнивать с исходниками - тростником и опилками, как более полезные при извлечении нефтепродуктов из смесей различной концентрации.

Загрязнение окружающей природы нефтяными разливами усугубило сложившуюся ситуацию нехватки воды, таким образом, люди обращают больше внимания на сбор нефти из воды с помощью эффективных адсорбционных материалов, которые необходимы для очистки воды. В настоящем исследовании, опилки были наделены одновременно супергидрофобностью и суперолеофильностью. Результаты анализа [47] показали, что супергидрофобные и суперолеофильные свойства опилок достигаются в результате осаждения частиц кварца ( $\text{SiO}_2$ ) на пенополистирол с покрытием поверхности волокна. Далее необходимость возникает в химической модификации самоорганизующихся октадецилтрихлорсилановых мономеров.

В частности, предлагаемые супергидрофобные/суперолеофильные опилки с углом контакта  $153^\circ$  к воде и углом контакта к маслу от  $0^\circ$ , были

приняты в работу в качестве нефтяного сорбента для отделения масла от воды. Перспектива полученного сорбента была доказана, когда стало очевидно, что сорбент будет вбирать в себя всю нефть, отделяя ее от воды. Его областью применения станет утилизация разливов нефти.

Обогащение опилки происходит за счет просеивания сквозь сита с размером ячеек 40 и 60 мкм для получения фракций менее, чем 425 мкм. С целью удаления ионов примесей, опилки тщательно промывают сверхчистой водой, безводным этиловым спиртом и вновь сверхчистой водой для дальнейших испытаний. Далее была приготовлена сорбционная смесь, содержащая в себе: подготовленные опилки водного раствора 0,5 мас. % гидроксида натрия, объемом 200 мл и 30 % перекиси водорода, объемом 7 мл. Полученная смесь была оставлена при температуре окружающей среды на 13 час. Затем, 6 моль/л соляной кислоты по каплям добавляют в раствор для регулировки pH до 6,5–7,5. Затем опилки промывают несколько раз деионизированной водой и карбонизируют в сушильном шкафу при температуре 50 °С для получения массы плотной консистенции.

Таблица 1.7 – Сравнение сорбционного поглощения различных адсорбентов [48]

| Сорбент                                                    | Сорбционное поглощение (г нефти/<br>г волокна) |
|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Супергидрофобные/суперолеофильные<br>опилки                | 17,50                                          |
| Лауриновая кислота масла пальмовых<br>листьев              | 1,18                                           |
| Гидрофобный аэрогель                                       | 2,80                                           |
| Остатки роговой оболочки,<br>обработанные ионной жидкостью | 0,55                                           |
| Ацетилированный сфагнум                                    | 8,00                                           |



Продолжение Таблица 1.7 – Сравнение сорбционного поглощения различных адсорбентов [48]

|                                         |      |
|-----------------------------------------|------|
| Зола рисовой шелухи                     | 6,22 |
| Опилки, обработанные олеиновой кислотой | 6,00 |

Соответствующие выводы [49] отчетливо показали, что на подготовленных опилках образуется достаточная шероховатость из-за своей ступенчато выстроенной морфологии поверхности, благодаря зернам  $\text{SiO}_2$ , прикрепленным к различным окончаниям опилок на поверхности. Хорошая химическая стойкость к окружающей среде, как было обнаружено в ходе экспериментов, обязана углам контакта супергидрофобных/суперолеофильных опилок с водой и маслом  $153^\circ$  и  $0^\circ$  соответственно. Кроме того, сорбент получил в результате обработки в сушильном шкафу великолепную проникающую способность масла  $14,4 \text{ г/г}$  для дизельного топлива в ходе водно-нефтяного эксперимента разделения, демонстрируя свою замечательную способность как масло-абсорбирующего материала для удаления нефти из воды.

В Российской Федерации, большое разнообразие сырьевых ресурсов, которые могут использоваться как сорбенты.

В данном исследовании [50] рассматриваются неорганические природные сорбенты (песок, суглинок и т. д.) и техногенные сорбенты (перлит, керамзит, силикагель и т. д.), органо–минеральное сырье (сапропели), органические материалы (торф, уголь, графита и т. д.); синтетические материалы (полипропилен, полиэтилен, полиуретаны, фенолформальдегидные пенопласты и т. д.); природные органические сорбенты на основе сырья животного происхождения (шерсть, скот и т. д.) и растительное сырье и отходы (мох, листва, солома, шелуха от зерновых, макулатура).

Низкая сорбционная емкость (3-5 кг/кг и больше), равно как и низкая стоимость растительных сорбентов и возобновляемые ежегодные поставки сырья привлекают внимание специалистов.

Развитие пористой структуры сорбентов для увеличения сорбирующей способности является результатом термической модификации или карбонизации растительных ресурсов, применяемых в качестве составляющих сорбционных комплексов. Углерод, произведенный карбонизацией природного растительного материала, сохраняет его первоначальную структуру. Модифицировать сорбент на основе углерода можно в ходе изменения условий коксования вкупе с добавлением других материалов.

Таблица 1.8 – Сорбционная емкость различных сорбентов [50]

| Сорбент                    | Сорбционная емкость (кг/кг) |
|----------------------------|-----------------------------|
| Активированный уголь АУ-3  | 4,5-10                      |
| Макропористый уголь        | 4-4,5                       |
| Торфяной сорбент           | 8-10                        |
| Фенолформальдегидные смолы | 4,42                        |
| Опилки                     | 4,5-8,5                     |
| Опавшая листва             | 8-9                         |
| Рисовая шелуха             | 6-10                        |

Предлагаемый в работе [51] способ подготовки сорбента состоит в термической модификации углеродно-кремниевого сырья (риса и гречихи) при температуре 200–430 °С. Эффективность очистки от нефти этим сорбентом была достаточно высокой – 98 %.

Требуемый сорбент не должен быть гидрофобным, поэтому его создатели остановили свой выбор на карбонизированной шелухе риса. Такой сорбент в ходе термообработки не превратится в смесь углерода с диоксидом кремния, так как не имеет в своем составе кремне-органической структуры. Была исследована в работе [52] возможность использования риса и лузги гречихи для очистки стоков от однородных и растворенных нефтепродуктов, но эффективность очистки была не так высока. В дальнейшем был предложен способ приготовления сорбента путем пиролиза рисовой шелухи с формой фракций до 3 мм при температуре 350–500 °С.

Эффективность при ликвидации разливов нефти доказала биомасса из материалов, обогащенных углеродом. В работе [53] указан метод получения сорбента из шелухи пшеницы, в ходе термообработки при температуре 250–300 °С и из хлопка, который подвергают термообработке при температуре 350–400 °С. Полученные сорбенты показали были применены при очистке воды от нефтепродуктов и доказали свою высокую пригодность.

Известен потенциальный метод [54] получения активированного угля из лузги подсолнечника карбонизацией при температуре 350 °С в течение 30 мин в потоке азота. Метод предполагает получение активированного угля без использования связывающего агента. Пневматическим, гидравлично-механическим или ручным способом данный сорбент предлагалось наносить на разливы нефти в море. После того, как сорбент впитает в себя нефтепродукты предполагался отлов плавающего сорбента, насыщенного нефтью.

Еще один способ [55] получить нужные свойства (высокую плавучесть, сорбционную емкость и т. д.) являет собой химическая активация. Это может быть сделано путем реагентной обработки сырья. Вероятность использования рисовой шелухи и ее нерастворимых остатков проявляется после экстракции раствором с концентрацией 0,5 М NaOH, и  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , для сорбции нефтепродуктов и толуола, в частности. В другом эксперименте гречневая шелуха активируется раствором оксалата аммония в диапазоне

температур 60–90 °С. Такой метод получения сорбента дает более высокие значения сорбционной способности по сравнению с необработанным материалом.

Способом [56] получения углеродных адсорбентов, который может быть использован для очистки стоковых вод от жидких углеводородов и для защиты окружающей среды является получение следующего сорбента. Для изготовления смеси используют лузгу подсолнечника с размером фракций более 3 мм, смешивая с гидроскидом кальция, массой 62–85 г, карбамидом, массой 53–75 г и водой, объемом 840–880 мл в соотношении, мас. ч., равном 1:(0,06–0,10). Нагревают смесь по времени в течение 0,5–1,0 ч при температуре 90–100°С. Стадия промывки водой и сушки при 100–120°С происходит по времени в течение 0,3 - 0,5 ч в потоке N<sub>2</sub> при его удельном расходе 1,0–2,0 л/ч. Следующим уровнем стоит нагрев со скоростью 10–15 град/мин до 300–400°С и выдержка по времени на воздухе за 0,25–0,5 ч. Полученный сорбент отвечает условиям повышенной емкости и хорошему удержанию на поверхности с низким насыщением водой.

Способом [57] получения углеродных адсорбентов, который может быть использован в различных отраслях народного хозяйства для очистки сточных вод от жидких углеводородов и для защиты окружающей среды является получение следующего сорбента. Лузгу подсолнечника размалывают до частиц 0,5–1 мм, размолотую лузгу вводят связующее вещество – поливинилацетатную дисперсию, в которую добавлена вода в нужном соотношении, мас. ч., (1–3):10 до содержания поливинилацетата 8–20 мас. %. Связующий раствор соединяют с лузгой подсолнечника в соотношении, мас. ч., 4:1 для контактирования в течение 0,5 ч. Далее гранулируют и сушат на воздухе и в потоке N<sub>2</sub> при температуре 100–120 °С в течение 0,3–0,5 ч и карбонизируют, нагревом со скоростью 10–15 град/мин до температур 250–280 °С. Выдержка при конечной температуре в течение 0,25–0,5 ч. Полученный гранулированный сорбент обладает высокой

поглощительной способностью по жидким углеводородам и отличной физической прочностью.

Способом [58] получения углеродных адсорбентов, который может быть использован для очистки сточных вод от жидких углеводородов является получение следующего сорбента из лигниноцеллюлозного сырья. Получаемый сорбент, по сорбирующим характеристикам конкурирует с отечественным энтеросорбентом – полифепаном. Базовым сырьем являются натуральные биополимерные материалы природного происхождения. Методика создания сорбента упрощается и состоит в следующем: сорбент создается методом размола лигноцеллюлозного сырья и последующей частичной реакции гидролиза лигноцеллюлозного ресурса, которая происходит при помощи облучения сырья ионизирующей радиацией до поглощенной дозы 40–200 кГр при температуре 293–323 К, а гидролизацию проводят при температурах 293–373 К в течение 0,5–24,0 ч в концентрированных водных растворах щелочи.

Способом [59] получения углеродных адсорбентов, который может быть использован для борьбы с загрязнениями объектов окружающей среды нефтью и нефтепродуктами является получение следующего сорбента. За основу сорбционного комплекса взят верховой сфагновый слаборазложившийся (степень разложения 20 %) мох, с зольностью не более 10 %. Предварительная подготовка сорбционной основы заключается в сепарировании и отделении древесных и других включений. Затем торф помещают в сушильный барабан, который имеет температуру теплоносителя на входе 350–500 °С, а на выходе температура колеблется в диапазоне 60–110 °С. Измельчение до габаритов 0,5 – 10 мм возможно только по достижении влажности 18-24 % в ходе просушки сорбента. Полученный торфяной сорбент обладает свойствами повышенной эффективности, способностью биологического разложения поглощенных углеводов при хранении отсорбированной массы.

## **1.7 Выбор объекта исследования и постановка цели и задач**

Из предложенного выше литобзора следует, что на сегодняшний день методы регенерации сбрасываемых вод являются комплексными (т. е. методы, состоящие из стадий механической, физико-химической и биологической очистки). Определяющая часть всей системы состоит в заключительном звене – доочистке. Чтобы довести сточные воды до нормативов требуется проведение сорбционной доочистки, при этом соответствовать сорбент должен ряду показателей, следующих: хорошая очищающая способность к ряду загрязнителей, высокая сорбционная емкость, простота регенерации и меньшие затраты ресурсов на изготовление сорбента, а также экономическая выгода.

При доскональном рассмотрении современного состояния проблемы очистки сточных вод от нефтепродуктов и фенолов можно прийти к заключению о перспективности использования материалов природного происхождения, в том числе и модифицированных/активированных, для использования в системах очистки.

В качестве сорбента нами в данной работе были выбраны древесные сосновые опилки. В качестве активирующей добавки мы использовали такие материалы как: глина Самарского месторождения, раствор ортофосфорной кислоты. Для изменения химической структуры смеси, морфологии поверхности и образования пористости нами была использована термическая модификация.

Цель – создание новых сорбционных материалов на основе органических веществ для очистки сточных вод от фенола и нефтепродуктов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) Провести литературный обзор по теме исследования.
- 2) Подобрать необходимые компоненты с целью создания сорбционных материалов.

- 3) Разработать методику создания сорбентов.
- 4) Исследовать структуру и химический состав сорбционных материалов.
- 5) Провести испытания полученных сорбционных материалов на эффективность очистки сточных вод от фенола и нефтепродуктов.

## **Глава 2. Методы получения и исследования сорбционных материалов**

Как уже было показано в литературном обзоре, главным критерием для сырья является его экономическая выгода при надлежащем соблюдении высоких показателей очищающей способности к широкому кругу вредоносных веществ. Древесные опилки обладают как раз отдельными из таких свойств. Простые способы модификации – вот главная цель при улучшении их очистительных свойств. В данной работе нами была применена термическая обработка совместно с примешиванием определенных неорганических ресурсов. Далее описана пошаговая методика создания сорбентов.

### **2.1 Метод получения сорбционных материалов на основе глины и древесных опилок**

Глина Самарского месторождения и сосновые опилки преимущественно являлись компонентами для создания сорбирующего материала. Исходную глину предварительно перемалывали сначала в фарфоровой ступке, а затем в шаровой мельнице Retsch PM 100 (рисунок 2.1) (технические данные шаровой мельнице представлены в таблице 2.1), со скоростью вращения 3000 об/мин в течении 30 минут. Далее, для улучшения характеристик исходной глины ее обогащали путем просеивания через стальное сито с диаметром ячейки 40 мкм.



Рисунок 2.1 – Планетарная шаровая мельница Retsch PM 100



Таблица 2.1 – Технические характеристики планетарной шаровой мельницы Retsch PM 100 [60]

|                             |                                                                                          |
|-----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Возможности обработки       | смешивание, измельчение, гомогенизация, механическое легирование, коллоидное измельчение |
| Принцип измельчения         | трение, удар                                                                             |
| Исходный размер частиц      | < 10 мм                                                                                  |
| Конечная тонкость           | < 1 мкм, для коллоидного измельчения < 0,1 мкм                                           |
| Скорость планетарного диска | 100-650 об/мин                                                                           |
| Работа с интервалами        | Да, со сменой направления вращения                                                       |
| Мощность привода            | 750 Вт                                                                                   |

Наличие такого компонента, как лигнин, обуславливает применение древесных опилок в качестве сорбирующего материала. В состав лигнина входят гидроксильные, карбоксильные и фенольные группы, которые связывают между собой катионы металлов [61]. В результате получения нефтепоглощающих сорбентов на основе древесных опилок, показано, что наилучшими эксплуатационными качествами обладают сорбенты на основе опилок из еловых и сосновых пород древесины [62]. Все же есть определенные ограничения, которые делают опилки малопригодными для использования в регенерации стоковых вод (низкие сорбционные емкости) без химической активации или модификации.

## **2.2 Методы исследования структуры и свойств**

Между поверхностями сорбционного комплекса и химического вещества-загрязнителя в процессе сорбции происходит непосредственный контакт и дальнейшее удаление загрязнения. Необходимо помимо создания сорбента изучить его структуру, состав и морфологию поверхности.

Структуру и особенности морфологии изучали методиками оптической микроскопии (Альтами МЕТ 3Т), сканирующей электронной микроскопии (JEOL JCM 6000), удельную поверхность измеряли методом газо-адсорбционной порозиметрии (Thermo Scientific Surfer). Химический состав поверхности определяли ИК-спектрометрией (IRTracer-100 Shimadzu), анализ сорбции фенола определяли на спектрофлуориметре (RF-6000 Shimadzu) и газовом хроматографе (Кристаллюкс-4000М), анализ сорбции нефтепродуктов определяли на хроматомассе (GCMS-QP2010 Ultra) и сорбционную емкость определяли с помощью спектрофотометра (ПЭ5400УФ). Подробнее рассмотрим каждый из данных методов исследования.

### **2.2.1 Сканирующая электронная микроскопия**

Нано- и микроструктура поверхности может быть изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии. Важным условием проведения анализа является токопроводимость образцов. Устройство растровых электронных микроскопов разрешает исследовать поверхности различных проводящих материалов, производить вычисления размера, форм, ориентации и всевозможных параметров, нано- и микрообъектов в широком диапазоне размеров от нескольких сантиметров до долей нанометров с увеличениями больше 1 млн. крат [63].

Нами использовался электронный микроскоп JEOL 6000 – мощный сканирующий прибор, который обеспечивает диапазон увеличения от  $\times 10$  до  $\times 60000$  (рисунок 2.2, технические характеристики прибора приведены в

таблице 2.2). Микроскоп оборудован детекторами отраженных и вторичных электронов и способен проводить исследования в двух режимах низкого и высокого вакуума [64].

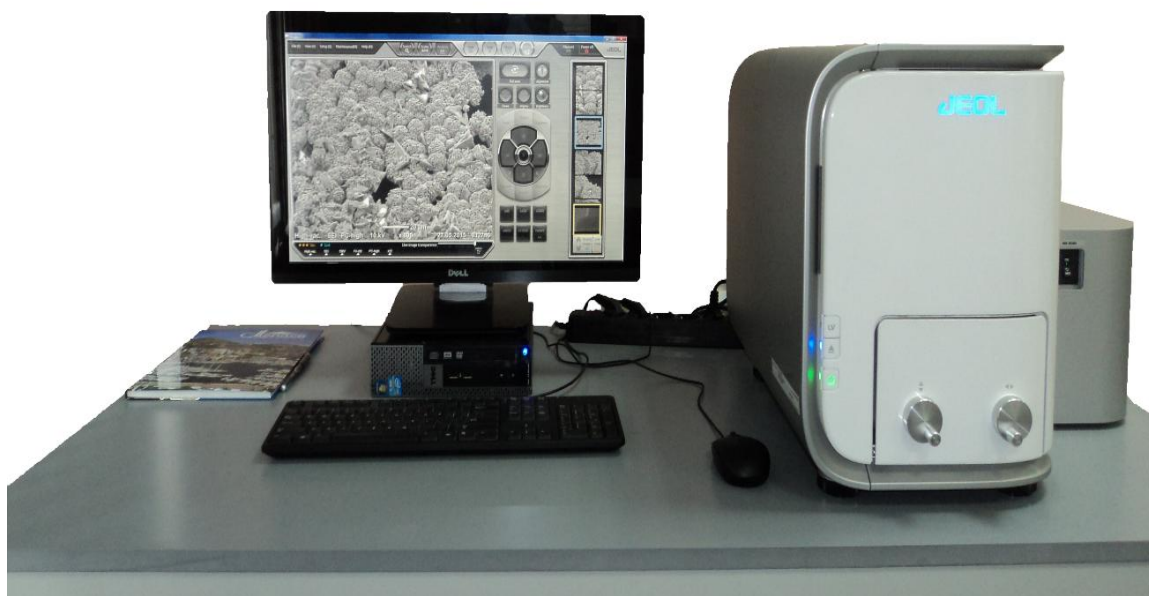


Рисунок 2.2 – Электронный микроскоп фирмы JEOL JCM–6000

Электронный микроскоп снабжен полностью автоматизированной электронной пушкой. Автоматизированный контроль проводит все действия с электронной пушкой. Высокий вакуум – залог стабильной работы электронной пушки из вольфрама. Для этих целей колонна электронного микроскопа чаще всего оборудуется форвакуумным насосом. Исследования поверхности образцов напрямую зависят от величины тока электронного пучка. Важность его стабилизации подтверждается наличием конденсора – устройства, отвечающего за настройку тока электронного пучка. При настройке тока электронного пучка неизбежна расфокусировка изображения. Но электронный микроскоп JEOL 6000 оборудован специальным зумом–конденсором, который позволяет получить изображение в фокусе без его смещения. Таким образом, удастся избежать расфокусировки [63].

Таблица 2.2 – Технические характеристики СЭМ JEOL JCM-6000 [65]

|                             |                                                                                            |
|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| Увеличение                  | В обратно-рассеянных электронах:10 - 30,000х<br>Во вторичных электронах:10 - 60,000х       |
| Режимы работы               | Режим низкого вакуума/ высокого                                                            |
| Электронная пушка           | Пушка со встроенным катодом                                                                |
| Максимальный размер образца | Диаметр 70 мм, высота 50 мм                                                                |
| Детектор сигнала            | BSE детектор – режим низкого вакуума<br>SE детектор, BSE детектор – режим высокого вакуума |
| Автоматизированные функции  | Яркость/контрастность                                                                      |
|                             | Автостигматор, фокус                                                                       |
|                             | Настройка положения осей                                                                   |

### 2.2.2 Низкотемпературная газовая адсорбция

Отличительная черта низкотемпературной адсорбции состоит в том, что на твердых поглотителях адсорбируются компоненты газа.

Метод низкотемпературной адсорбции азота при сопоставлении с другими методами газовой адсорбции дает возможность вычислить поверхность в диапазоне от 0,1 до 2000 м<sup>2</sup>/г с относительной погрешностью 2–5 %. Основными признаками данного способа являются адсорбция молекул газа на исследуемой поверхности пробы [66].

Для исследования использовался газо-адсорбционный порозиметр Thermo Scientific Surfer (рисунок 2.3, технические характеристики прибора представлены в таблице 2.3). Работа прибора основана на вычислении изотерм адсорбции газов и паров волуметрическим методом, который дает

возможность точно и быстро измерять представленные параметры пористых и непористых образцов [65].



Рисунок 2.3 – Газо-адсорбционный порозиметр Thermo Scientific Surfer

Таблица 2.3 – Технические характеристики газо-адсорбционного порозиметра Thermo Scientific Surfer [67]

| Аналитические возможности            | Режимы химической или физической адсорбции.                                                              |
|--------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Удельная поверхность:                | От 0,005 м <sup>2</sup> /г и выше (криптона при 77К)<br>От 0,01 м <sup>2</sup> /г и выше (азота при 77К) |
| Удельный объем пор                   | от 0,0001 см <sup>3</sup> /г                                                                             |
| Диапазон размеров пор (диаметр)      | 0,32 – 500 нм                                                                                            |
| Применяемые адсорбаты                | Физическая адсорбция: N <sub>2</sub> , Kr, Ar, CO <sub>2</sub> , He и пр.                                |
| Стандартный объем ячейки для образца | Около 10 см <sup>3</sup> с вакуумным краном (ID = 8мм)                                                   |

Произведение подачи корректно определенного количества газа в систему с целью изучения его воздействия на материал – вот главная задача. Результирующие давления позволяют определить количество адсорбированного газа. Конструкция Surfera подразумевает наличие двух отдельных модулей, анализатора и дегазатора для пробоподготовки. Применять эти модули возможно, как независимо друг от друга, так и соединяя их вместе. Чтобы эксперимент был проведен успешно, образец, показывающий наличие пор, должен быть высушен и дегазирован. Быстрота пробоподготовки занимает большое количество времени и напрямую связана с природой материала и размером пор [66].

Камера также должна быть дегазирована и дополнительно вакуумирована с образцом внутри. Процесс адсорбции запускается с момента подачи газа небольшими порциями при температуре жидкого азота. Определенное число молекул газа осаждается на поверхность адсорбата, в последующем, число молекул постепенно увеличивается, и на поверхности возникает монослой. В дальнейшем, при наложении одного монослоя на другой возникает насыщение. После насыщения давление постепенно снижается, и протекает обратный процесс – десорбция [65 – 66].

Каждая структурная особенность поверхности исследуемого материала имеет свою изотерму адсорбции. Изотермы адсорбции позволяют делать вывод по состоянию удельной поверхности материала [67].

Для того что бы вычислить удельную поверхность пользуются моделью Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Она позволяет вычислить количество молекул адсорбата, из которых состоит слой, толщиной в одну молекулу на поверхности адсорбента. Рассчитать общую площадь поверхности легко. Нужно лишь знать количество молекул и площадь молекулы адсорбата [67].

### 2.2.3 Оптическая микроскопия

Оптическая микроскопия — это метод, дающий возможность увидеть мелкие и мельчайшие объекты, прибегая к помощи различных оптических микроскопов. Эти методы напрямую привязаны к конструктивным особенностям микроскопов, таким как тип объектива микроскопа, вспомогательные приспособления к нему, вид микрообъекта и способ подготовки его для наблюдения, а так же от характера его освещения при наблюдении [63].

Устройство оптического микроскопа состоит из системы линз, через которые пропускают видимый свет — отсюда и название «световой микроскоп» — чтобы увеличить изображения маленьких объектов. Оптические микроскопы появились одними из первых, поэтому они и самые конструкционно простые из всех микроскопов.

Нами использовался металлографический микроскоп Альтами МЕТ 3Т (рисунок 2.4), предназначенный для исследования непрозрачных объектов в отраженном свете, в светлом и темном поле, при прямом коаксиальном освещении, что определяет сферу его использования: различные лаборатории, опытно-исследовательские участки и научные центры, а также заводы, работающие в металлургической, машиностроительной, электронной, и других отраслях промышленности (технические характеристики прибора указаны в таблице 2.4).



Рисунок 2.4 – Микроскоп Альтами MET 3Т

Таблица 2.4 – Технические характеристики Альтами MET 3Т [64]

|                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|--------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Методы контрастирования в отраженном свете | <ul style="list-style-type: none"> <li>- светлое поле;</li> <li>- темное поле;</li> <li>- поляризация.</li> </ul>                                                                                                                                                            |
| Увеличение                                 | 50X; 100X; 200X; 400X; 500X; 600X*; 800X; 1000X*; 1200X*; 1600X; 2000X* (без использования иммерсионного масла).                                                                                                                                                             |
| Освещение                                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- система освещения Ері-Kohler;</li> <li>- регулируемые апертурная и полевая диафрагмы;</li> <li>- колесо со светофильтрами (синий, зеленый, желтый, матовый);</li> <li>- источник освещения галогенная лампа, 12 В/50 Вт.</li> </ul> |
| Предметный столик                          | прямоугольный 280x270 мм.                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Фокусировка                                | шаг точной фокусировки 0.008 мм.                                                                                                                                                                                                                                             |



## **2.2.4 Спектроскопические методы исследования**

Строение вещества и его массовая доля в различных образцах может исследоваться разнообразными методами, основную часть в них занимают спектральные методы (УФ-спектрофотометрия, ИК-спектроскопия, газовая хроматография, спектрофлуориметрия, масс-спектрометрия). Все эти методы основаны на снятии показаний приборов с определенных пиков или линий электромагнитного спектра, что отражается в названиях методов (ультрафиолетовая, инфракрасная) [65].

Спектр – значения интенсивностей электромагнитного излучения, распределенные по своим частотам или длинам волн. Возбуждение валентных электронов и колебания молекул создают определенную энергию, которая является причиной возбуждения вещества. Такие колебания и возбуждения отражаются на спектре в виде пиков, линий или полос [65].

Энергия молекулы преобразуется электромагнетическим излучением при попадании на вещество. Спектр поглощения образуется тогда, когда энергия конечного состояния превышает энергию начального ( $E_k > E_n$ ). При  $E_k < E_n$ , возникает испускание энергии – выстраиваются пики излучения (эмиссионный спектр). Длина волны, частота колебаний или же энергетические параметры определяют само электромагнитное испускание [66].

При проведении испытаний нами были применены следующие спектроскопические методы: УФ-спектрофотометрия, ИК-спектроскопия, флуориметрия, масс-спектрометрия, газовая хроматография. Кратко опишем и охарактеризуем каждый метод.

### **2.2.4.1 УФ-спектрофотометрия**

Спектрофотометрия – анализ вещества, основанный на изучении выстроившихся пиков и линий поглощения в оптической области электромагнитного излучения [78].

Спектрофотометрия подразделяется на атомную и молекулярную. При возникновении спектров происходит возбуждение – происходит поглощение, либо испускание кванта.

Закон привязки молекулярных спектров гласит: поглощение электромагнитного излучения молекулой происходит длинами волн, которые она может излучать. При пропускании пучка лучей, имеющего сплошной спектр через образец определяемого вещества, то это вещество будет поглощать лучи только определенных для него длин волн. Следовательно, делая вывод из спектрального состава света, только который был поглощен данным веществом, можно судить о природе молекул. На этом основаны качественная и структурная спектроскопия [78].

Количественный анализ основан на определении числа молекул по количеству выделенной (или израсходованной) ими энергии. Об этом и говорит закон Бугера-Ламберта-Бера: каждая молекула (ион) растворённого вещества поглощает одинаковую часть монохроматического излучения; интенсивность излучения после прохождения слоя раствора уменьшается экспоненциально с увеличением концентрации растворённого вещества, а оптическая плотность линейно увеличивается с ростом концентрации [78].

Спектрофотометр ПЭ-5400УФ (рисунок 2.5, технические данные прибора представлены в таблице 2.5) предназначен для измерения оптической плотности и коэффициента пропускания жидких проб различного происхождения [79].



Рисунок 2.5 – Спектрофотометр ПЭ5400УФ

Данный спектрофотометр представляет собой стационарный лабораторный прибор, состоящий из электронного и оптико-механического узлов. Спектрофотометр ПЭ-5400УФ построен по однолучевой схеме. Прибор снабжен монохроматором с дифракционной решеткой. За источник излучения принята галогеновая лампа, а кремниевый фотодиод в качестве приемника [79].

Таблица 2.5 – Технические характеристики спектрофотометра ПЭ5400УФ [78]

|                                      |                   |
|--------------------------------------|-------------------|
| Спектральный диапазон, нм            | От 200 до 1000    |
| Выделяемый спектральный интервал, нм | 4                 |
| Диапазон измерений                   |                   |
| - оптической плотности, Б            | от 0,0 до 2,0     |
| - коэффициентов пропускания, %       | от 1,0 до 125,0   |
| Уровень рассеянного света, %,        | <0,3% Т на 340 нм |
| Оптическая схема                     | однолучевая       |

Принцип действия фотометра: сравнивают два потока – световой поток  $\Phi_0$ , прошедший через фоновый раствор и световой поток  $\Phi$ , прошедший через исследуемую пробу. Электрические сигналы  $I_0$  и  $I$  возникают в ходе преобразования фотоприемником световых потоков. Затем по величинам сигналов рассчитывается и отображается на дисплее результат измерения микропроцессором спектрофотометра в виде оптической плотности, коэффициента пропускания или концентрации. Все зависимости от того, какой выбран режима измерения [79].

Нами на спектрофотометре ПЭ5400УФ была измерена сорбционная емкость полученных новых сорбционных комплексов на химическом веществе – метиленовый синий по ГОСТ 4453-74.

#### **2.2.4.2 ИК-спектроскопия**

Принцип действия основан на том, что ультракрасное излучение проникает сквозь образец. Образец, в свою очередь, поглотит часть, и пропустит оставшееся излучение. Снятый набор пиков для любого вещества не имеет аналогов. Все спектры ИК-излучения, полученные в ходе поглощения, соответствуют частотам колебаний взаимосвязанных атомов и являются своеобразным «отпечатком пальца» составляющих молекулы вещества. Каждое вещество построено из не имеющего аналогов набора атомов, именно поэтому не может быть двух соединений полностью идентичными ИК-спектрами. Исходя из этого, качественный анализ позволяет проводить определение различных видов компонентов [67].

Первые приборы, измерения на которых проводят в инфракрасной области, относились к дисперсионному типу. Дифракционные решетки и призмы, находящиеся в их конструкции выделяли при испускании только отдельные частоты излучения. Детектор вычисляет энергию, соответствующую той частоте, которая прошла сквозь образец. Это дает

возможность в результате получить спектр из пиков зависимости интенсивности от частоты излучения [67].

Для химического анализа поверхности сорбционных материалов использовали ИК-Фурье спектрометр IRTracer-100 Shimadzu (рисунок 2.6, технические характеристики прибора представлены в таблице 2.6).



Рисунок 2.6 – ИК-Фурье спектрометр IRTracer-100 Shimadzu

Таблица 2.6 – Технические характеристики ИК-Фурье спектрометра IRTracer-100 Shimadzu [68]

|                          |                                                                                                                                                |
|--------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Оптическая схема         | Однолучевая                                                                                                                                    |
| Интерферометр            | Типа Майкельсона с углом падения $30^\circ$ с электромагнитным приводом и динамической юстировкой герметизированный с автоматическим осушением |
| Соотношение сигнал / шум | $> 60\,000: 1$ ( $4\text{ см}^{-1}$ , 1 мин, $2200\text{ см}^{-1}$ , пик к пику)                                                               |

Продолжение Таблица 2.6 – Технические характеристики ИК-Фурье спектрометра IRTracer-100 Shimadzu [68]

|                       |                                                                                                                                      |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Спектральный диапазон | от 7800 до 350 см <sup>-1</sup> ; от 12500 до 240 см <sup>-1</sup> (опционально)                                                     |
| Разрешение            | 0,25; 0,5; 1; 2; 4; 8 или 16 см <sup>-1</sup> (средний и дальний ИК-диапазон); 2; 4; 8 или 16 см <sup>-1</sup> (ближний ИК-диапазон) |

Процедура испытаний образца состоит в следующем: нагретый источник, обладающий свойствами абсолютно черного тела, излучает волну инфракрасной области, которая пронизывает апертуру, ограничивающую диаметр сечения пучка. Затем следует построение модели излучения в интерферометре. Здесь возникает распределение пучка по длинам волн, положения зеркала, а также запуск процедуры сбора данных. Далее луч попадает в отсек, где установлено испытуемое вещество. Через вещество проходит или отражается от его поверхности луч (зависит от типа проводимого анализа). Поглощенными становятся те энергетические частоты, которые характерны для соответствующего образца. Оцифровка сигнала происходит тогда, когда на приемник попадет остаточный сигнал. Фурье-преобразование вычисляется по данным, с приемника, оказавшимся на компьютере [68].

Очевидные преимущества ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием перед другими дисперсионными методами:

- Определенные факторы, снижающие уровень шума вследствие применения улучшенных детекторов.
- Увеличение скорости сканирования за счет одновременного измерения частот.
- ИК-Фурье самокалибрующиеся измерительные приборы (внутренняя калибровка проводится He-Ne лазерами).

- Снижение вероятности механических разрушений из-за малой подвижности основных составляющих прибора.

Все эти факторы позволят провести испытания с воспроизводимостью и точностью.

#### **2.2.4.3 Спектрофлуориметрия**

Происходит химическая реакция в ходе облучения вещества с определенной длиной волны. На основе этого, выстраиваются пики излучения, а изучением этих пиков занимается такой метод, как флуориметрия (молекулярная эмиссионная спектроскопия) [69].

Полоса флуоресценции, представлена в длинноволновой области спектра. Это дает возможность при получении пиков флуоресценции отстраиваться от фона, который возникает в ходе упругого рассеяния фотонов из-за неоднородностей среды [69].

Количественный анализ различных сложных соединений углеводородного происхождения основывается на свойствах большой выборности и чувствительности флуориметрического метода.

Спектрофлуориметр RF-6000 (рисунок 2.7, технические характеристики представлены в таблице 2.7) – спектральный прибор для измерения спектров флуорисценции. Прибор наделен высокой чувствительностью и достаточно широким линейным диапазоном, что дает производить надежное измерение по градуировочной зависимости для концентраций, расходящихся на несколько порядков [70].



Рисунок 2.7 – Спектрофлюориметр RF-6000 Shimadzu

Вследствие свойств большой выборности и чувствительности флюориметрический способ анализа применяется в количественном анализе сложных соединений углеводородного происхождения.

Таблица 2.7 – Технические характеристики спектрофлюориметра RF-6000 Shimadzu [71]

|                                |                                                                                                         |
|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Скорость сканирования          | 60,000 нм/мин (максимальная)                                                                            |
| Погрешность по шкале длин волн | $\pm 1,0$ нм                                                                                            |
| Детектор                       | Фотоумножитель                                                                                          |
| Спектральный диапазон          | 220 - 900 нм и нулевой порядок                                                                          |
| Чувствительность               | для рамановской полосы дистиллированной воды , (350 нм, щель 5 нм, $\tau = 2$ с), Сигнал/шум 350 и выше |
| Размер щели                    | 1,5; 3; 5; 10; 15 и 20 нм                                                                               |



#### 2.2.4.4 Газовая хроматография

Газовая хроматография — методика выделения летучих веществ из неподвижной фазы, через которую при этом протекает подвижная фаза, являющаяся инертным газом (газ-носитель). В качестве подвижной фазы используют водород, гелий, азот, аргон, углекислый газ. С разделяемыми компонентами и самой неподвижной фазой газ-носитель не прореагирует.

Различают два вида хроматографии – газовой-твёрдофазная и газовой-жидкостная. Соответственно, неподвижными фазами являются: 1) твёрдый носитель (силикагель, уголь, оксид алюминия); 2) жидкость, нанесённая на поверхность инертного носителя.

Различная растворимость компонентов пробы в жидкости или различная стабильность образующихся комплексов являются следствием разделения газовой смеси. На этом основана газовой-жидкостная хроматография, в которой жидкость выступает в роли неподвижной фазы, нанесённая на инертный носитель, а подвижная фаза — это газ.

Разделение основано на различиях в летучести и растворимости (или адсорбируемости) компонентов разделяемой смеси.

Метод разделения возможно применять для анализа веществ в любом агрегатном состоянии веществ с молекулярной массой меньше 400. Вещества должны удовлетворять ряду определённых требований, а именно — летучесть, инертность, термостабильность, лёгкость получения. Вещества углеводородного происхождения чаще всего удовлетворяют таким требованиям в полной мере. Поэтому газовую хроматографию широко используют как серийный метод изучения соединений органического происхождения [72].

В исследованиях нами использовался хроматограф «Кристаллюкс-4000М» (рисунок 2.8, технические характеристики представлены в таблице 2.8).



Рисунок 2.8 – Газовый хроматограф «Кристаллюкс-4000М»

Этот хроматограф газового типа предназначен для проведения комплексных исследований различных материалов и газов путем разделения их на отдельные компоненты. «Кристаллюкс-4000 М» работает в автоматизированном режиме и дает возможность получать достоверные сведения об исследуемых веществах.

Таблица 2.8 – Технические характеристики газового хроматографа «Кристаллюкс-4000М» [73]

|                           |                                                                                     |
|---------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Предел детектирования ПИД | $2 \cdot 10^{-12}$ гС/с по н-углеводородам<br>$1,4 \times 10^{-12}$ гС/с по пропану |
| Отношение сигнал/шум МСД  | 50:1 при вводе $1 \times 10^{-12}$ г/мкл октафторнафталина в изеооктане             |
| Объем термостата колонок  | 7 (10) л                                                                            |

Продолжение Таблица 2.8 – Технические характеристики газового хроматографа «Кристаллюкс-4000М» [73]

|                                                           |         |
|-----------------------------------------------------------|---------|
| Температурная стабильность                                | 0,01 °С |
| Скорость охлаждения<br>термостата колонок от 400 до 50 °С | 8 мин.  |

Хроматограф «Кристаллюкс-4000 М» максимально приспособлен для исследовательской деятельности и является оптимизированным вариантом более ранних аналогов. «Кристаллюкс-4000 М» — это прибор нового поколения, который позволяет расширить возможности исследований и получать достаточно точные результаты.

#### 2.2.4.5 Масс-спектрометрия

Для анализа органических и некоторых неорганических соединений применяются масс-спектрометры.

Образцы органического происхождения в большинстве случаев состоят из смеси индивидуальных веществ. Чаще всего в ходе исследований необходимо узнать сколько какого соединения находится в составе, есть необходимость определить, что это за вещества, из которых состоит соединение. Именно по этой причине сочетают хроматографию с масс-спектроскопией. Так как в колонке масс-спектрометра уже имеется образец в газообразном состоянии, то необходимо для завершения исследования провести ионизацию с помощью газовой хроматографии. Приборы, в которых масс-спектрометрический детектор объединен с газовым хроматографом, называются хроматомасс-спектрометрами («Хромасс»).

Жидкостная хроматография приходит на помощь, когда не получается разделить соединения на составляющие, прибегая только к газовой хроматографии. Для сочетания жидкостной хроматографии с масс-спектрометрией сегодня используют источники ионизации в электроспрее

(ESI) и химической ионизации при атмосферном давлении (APCI), а комбинацию жидкостных хроматографов с масс-спектрометрами называют ЖХ/МС (англ. LC/MS). Самые мощные системы для органического анализа, востребованные современной протеомикой, строятся на основе сверхпроводящего магнита и работают по принципу ионно-циклотронного резонанса. Они также носят название FT/MS, поскольку в них используется Фурье преобразование сигнала [15].



Рисунок 2.9 – Хроматомасс-спектрометр GCMS-QP2010 Ultra

Таблица 2.9 – Технические характеристики хроматомасс-спектрометра GCMS-QP2010 Ultra [74]

|                                  |                                         |
|----------------------------------|-----------------------------------------|
| Температура термостата           | 450 °С                                  |
| Диапазон контролируемых давлений | 0–970 кПа                               |
| Тип анализатора                  | металлический квадруполь с предфильтром |

Продолжение Таблица 2.9 – Технические характеристики хроматомасс-спектрометра GCMS-QP2010 Ultra [74]

|                       |                    |
|-----------------------|--------------------|
| Диапазон масс, m/z    | 1,5–1090           |
| Скорость сканирования | до 20 000 а.е.м./с |
| Температура источника | 140–300 °С         |

Модель GCMS-QP2010Ultra призвана существенно увеличить производительность лаборатории. Газовый хроматограф GC-2010 Plus охлаждается от 350 °С до 50 °С примерно за 2,7 минуты.

## **Глава 3 Структура, свойства и методика получения сорбционного материала**

### **3.1 Способ получения**

Для создания сорбционного материала использовали глину из Самарского месторождения. Изначально глину диспергировали сначала в фарфоровой ступке, а затем в шаровой мельнице Retsch PM 100, со скоростью вращения 3000 об/мин в течение 30 минут.

Древесные опилки, ввиду невысоких сорбционных характеристик были модифицированы 5-% раствором ортофосфорной кислоты. Модификация выполнялась в двух вариантах. В первом случае опилки, массой 7,5 г, глина 2,5 г смешивались с раствором ортофосфорной кислоты, массой 21 г в дистиллированной воде, объемом 50 мл. В дальнейшем, все было тщательно перемешано в фарфоровой выпарительной чашке и помещено в сушильный шкаф. Выдержка в сушильном шкафу происходила при режиме: 1 час при 110 °С и 2 часа при 135 °С.

Во втором случае использовались древесные опилки, массой 5 г, помещенные в раствор ортофосфорной кислоты, массой 2,5 г, в дистиллированной воде, объемом 50 мл. Смесь помещалась в термостойкий измерительный стакан и непрерывно помешивалась в течение 1 часа при постоянном нагревании до 100 °С. Далее, производилась промывка полученного сорбционного комплекса дистиллированной водой, с дальнейшей сушкой в сушильном шкафу за время 1 час. Температура была на отметке 105 °С.

Термообработка приводит к выгоранию компонентов органического происхождения. В результате получается макропористая структура сорбента. Для исследования структуры и особенностей морфологии поверхности сорбента применяли метод оптической микроскопии на микроскопе Альтами МЕТ 3Т.

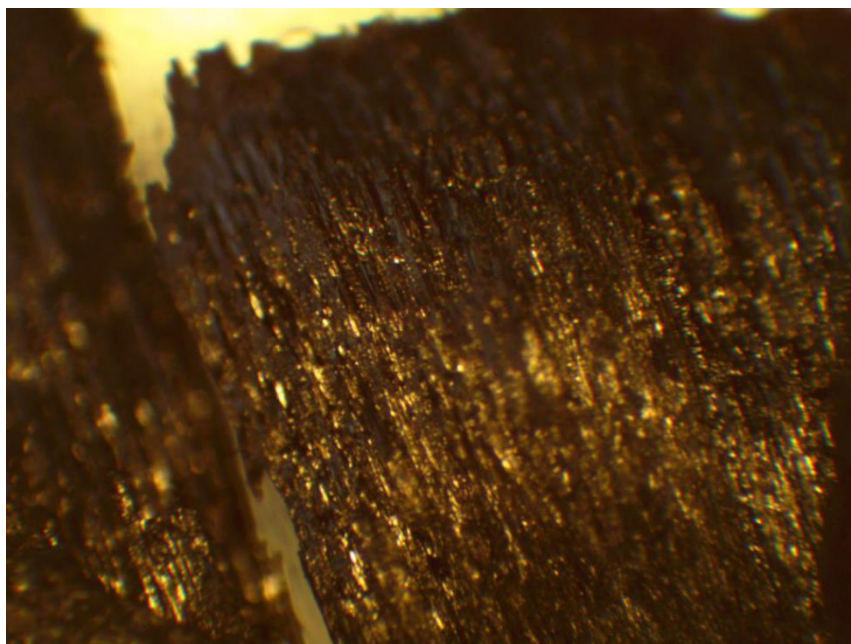


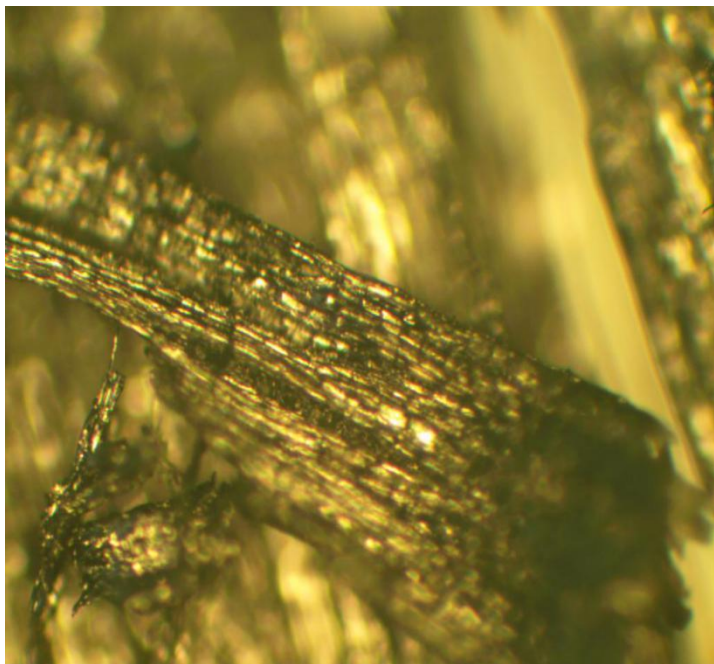
Рисунок 3.1 – Структура опилок

### **3.2 Исследование морфологии поверхности, структуры, химического состава разработанных сорбентов**

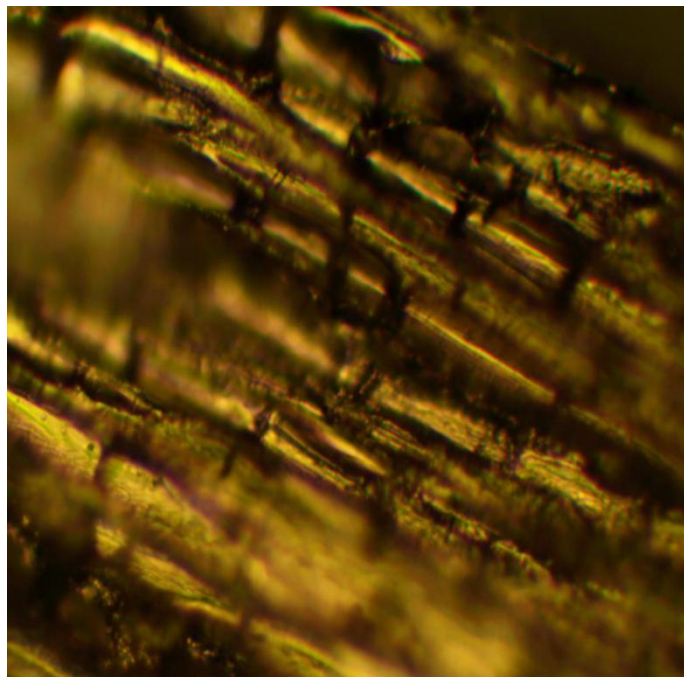
Обогащением глины с помощью стального сита с размером ячеек 10 мкм добились повышения характеристик первоначальной глины.

Термообработка приводит к выгоранию компонентов органического происхождения. В результате получается макропористая структура сорбента. Для исследования структуры и особенностей морфологии поверхности сорбента использовали методы оптической и сканирующей электронной микроскопии. Результаты анализов представлены на рисунках 18 и 19 соответственно. Оптическая микроскопия указывает на наличие пористой структуры поверхности полученных сорбционных комплексов, а СЭМ позволяет более досконально рассмотреть наличие развитого рельефа и макропор у сорбентов.

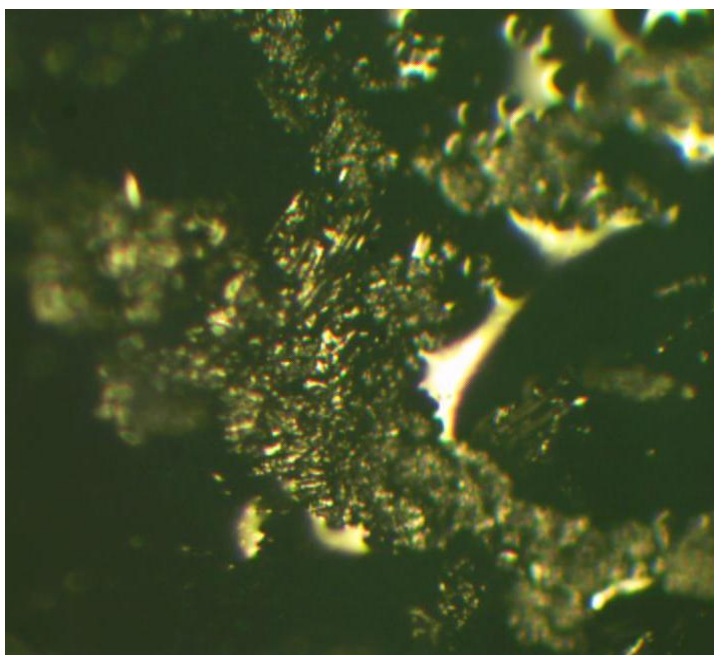




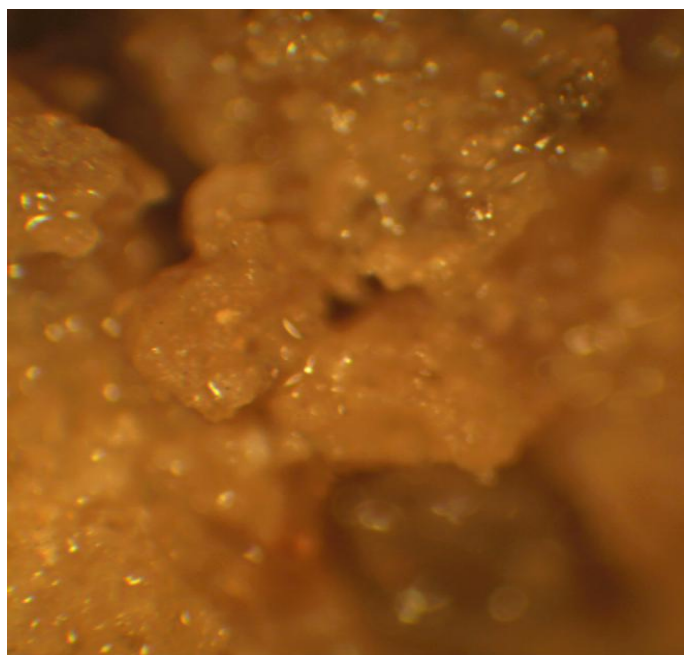
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.2 – Изображение поверхности сорбентов



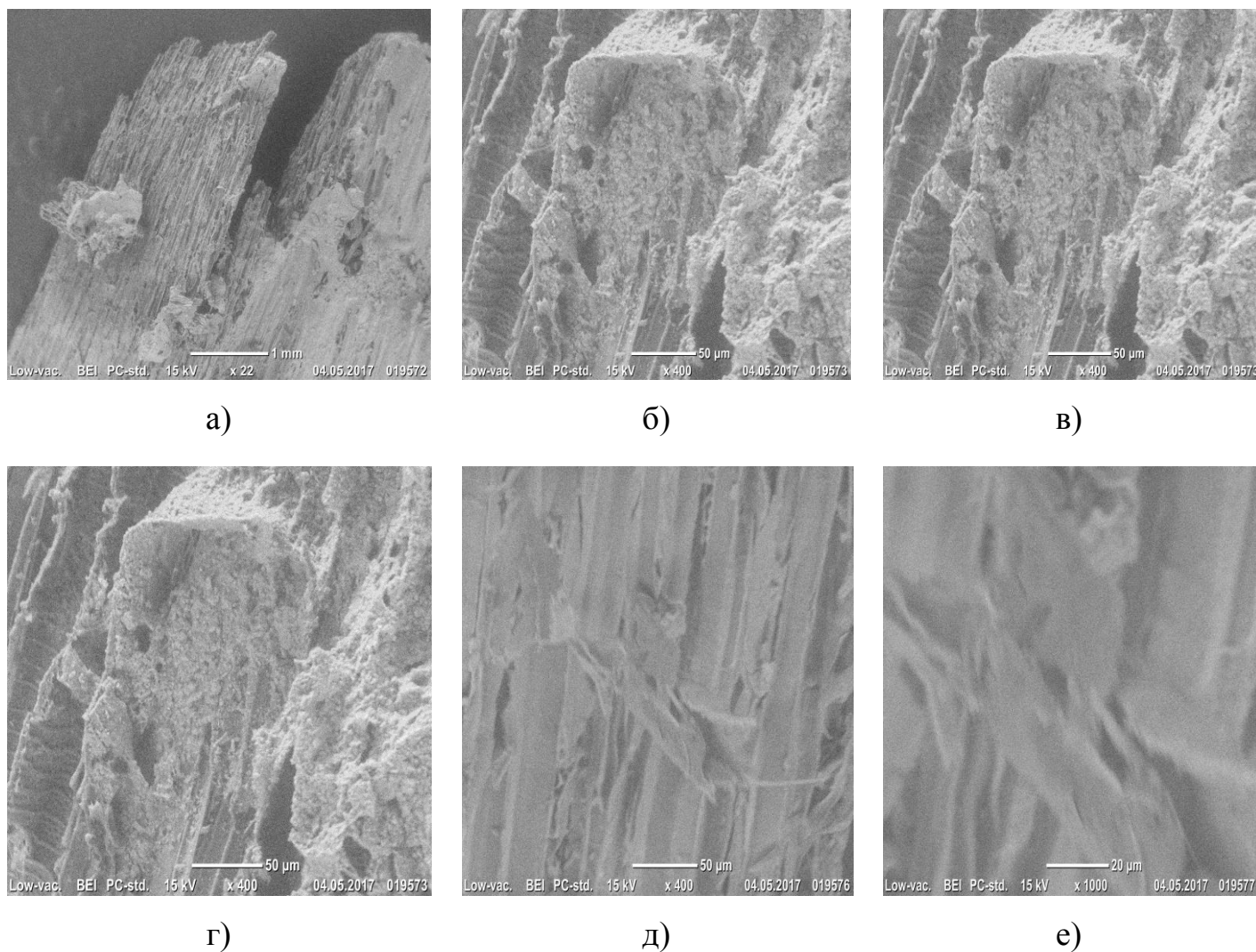


Рисунок 3.3 – Особенности морфологии сорбционных материалов

На представленных изображениях с оптического микроскопа видны включения глины. На изображениях со сканирующего электронного микроскопа просматриваются макропоры, позволяющие лучше улавливать загрязнения.

### 3.3 Исследование сорбционной способности

Для определения сорбционной способности полученных сорбционных комплексов были изготовлены модельные растворы фенола с концентрацией 200 мг/л. Под испытания сорбента была задействована делительная воронка ВД-1-125. Диаметр воронки 40 мм, высота 160 мм, масса загрузки 60 г.

Направление течения раствора при фильтрации было задано снизу вверх. Процесс фильтрации модельного раствора происходил посредством циркуляции с целью компенсации небольшого объема загрузки. Время потраченное на фильтрацию занимало 1 час. В качестве эталонного сорбента был взят активированный уголь марки БАУ-А (ГОСТ 6217-74), как обладающий наибольшей сорбционной способностей по отношению к фенолу. Определяли на спектрофлюориметре (RF-6000 Shimadzu) сорбирование фенола и на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М». Высокая эффективность сорбента на основе модифицированных опилок по деструкции фенола из модельного раствора была доказана в ходе проведенного анализа – 76 %. Эффективность применения этого сорбента для очистки воды от фенола (рисунок 17) в 3 раза превышала эффективность очистки известным сорбентом – активированным углём БАУ – А, взятого в качестве эталонного для сравнения.

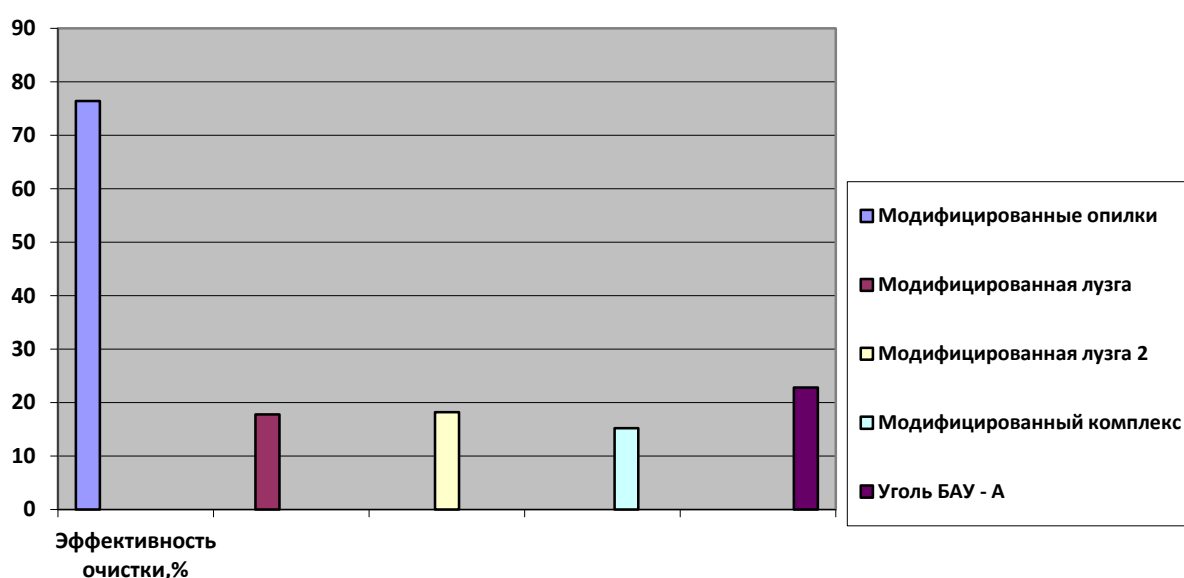


Рисунок 3.4 – Эффективность очистки воды от фенола различными модификациями сорбентов при пропускании раствора через колонну

Ниже представлены результаты сорбционной способности по фенолу, полученные на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М» (рисунок 3.5-3.10).

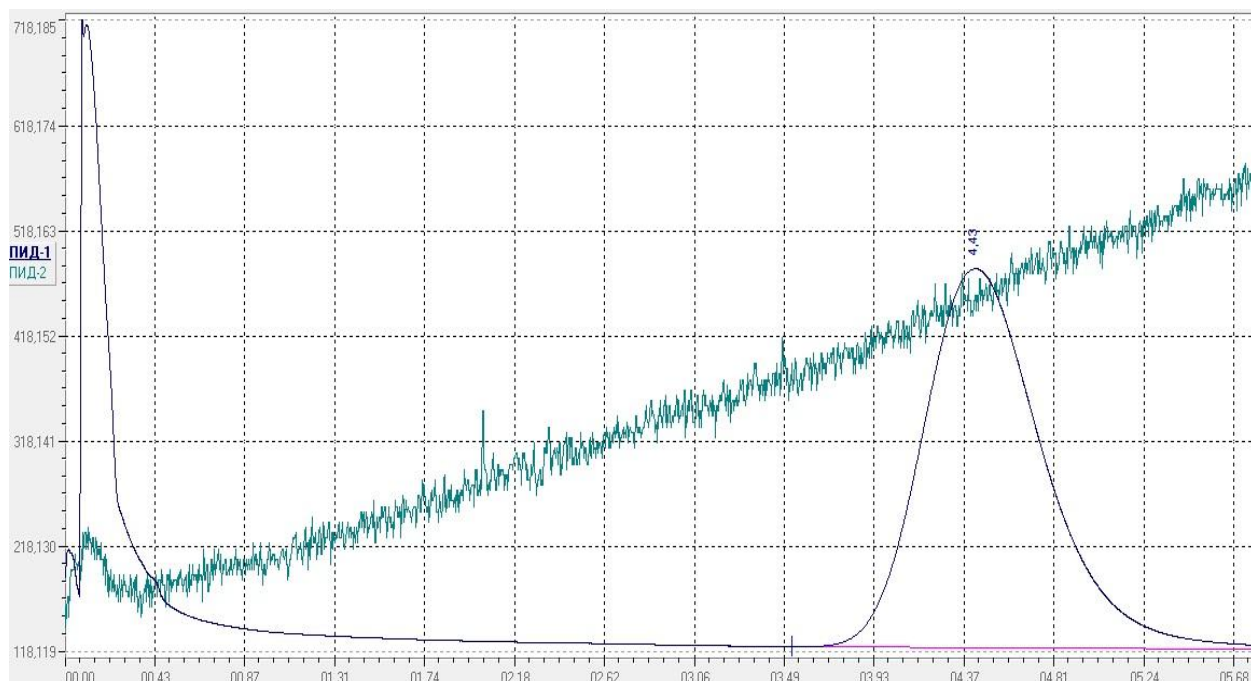


Рисунок 3.5 – Хроматограмма сорбционной способности по фенолу

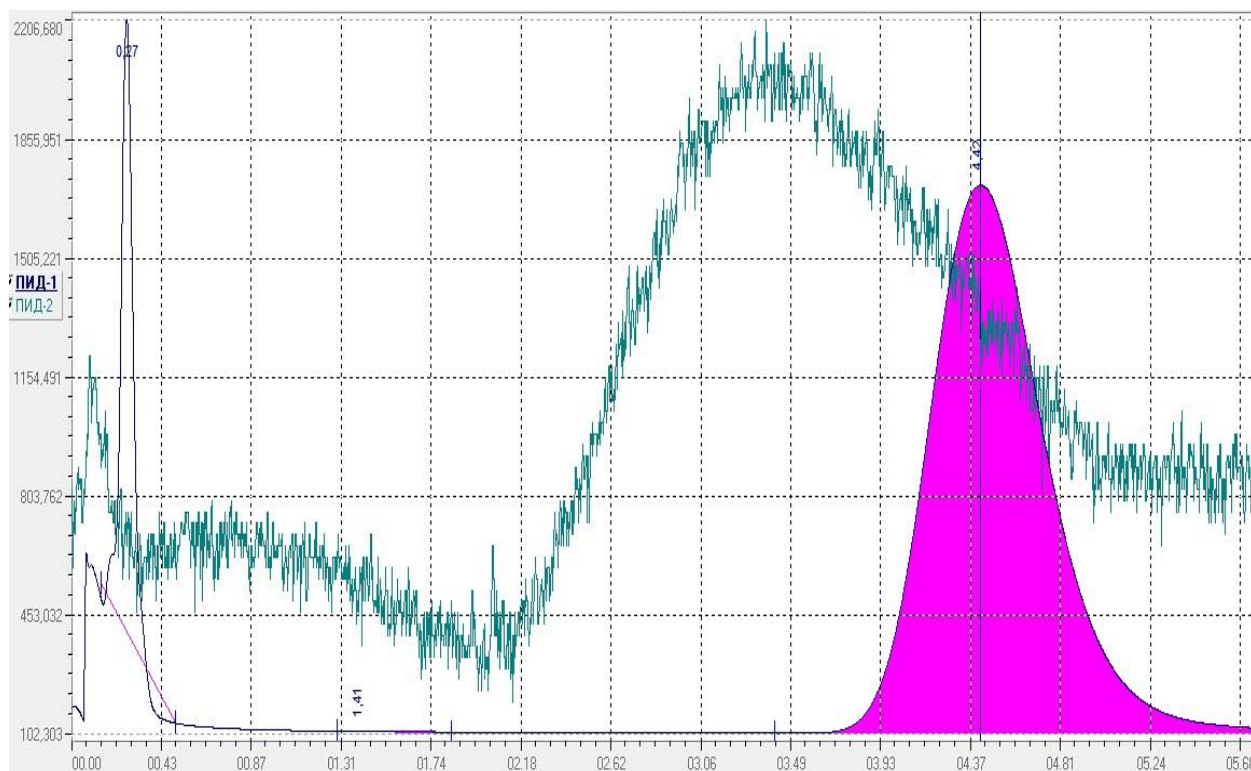


Рисунок 3.6 – Хроматограмма сорбционной способности по фенолу

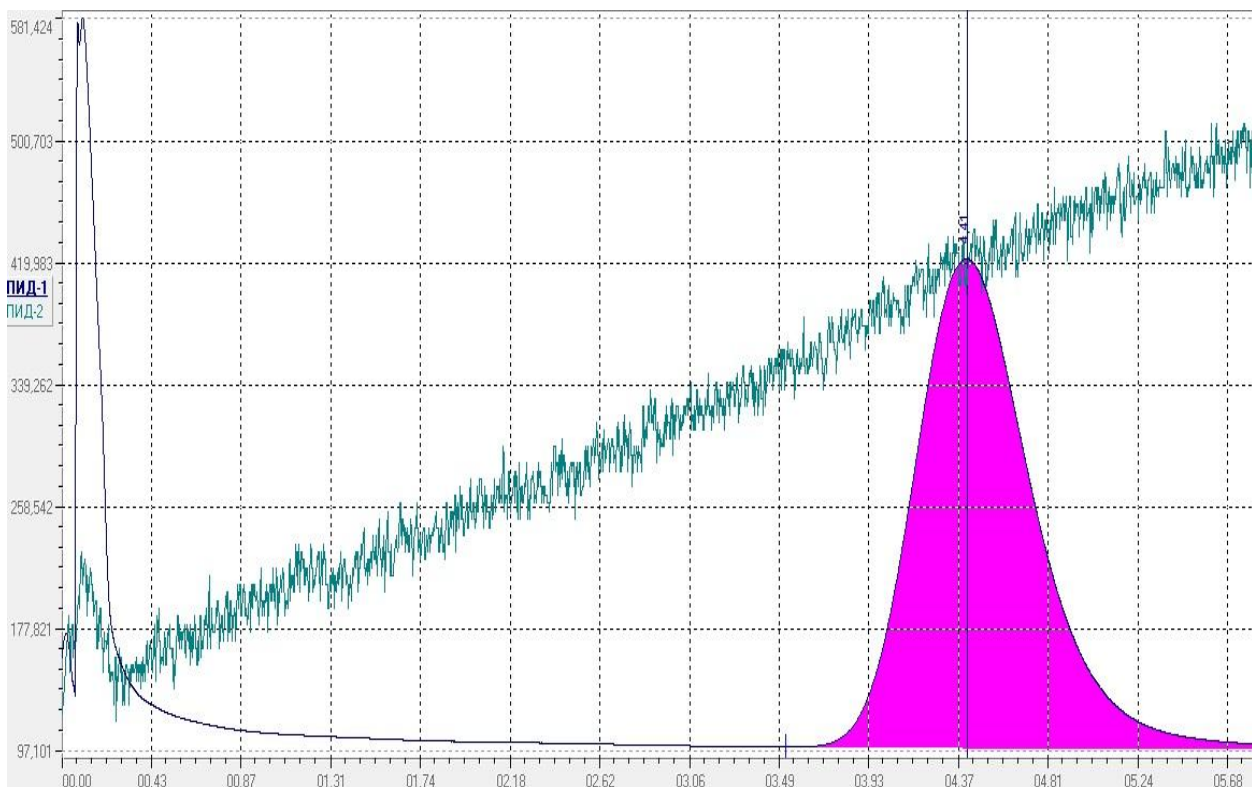


Рисунок 3.7 – Хроматограмма сорбционной способности по фенолу

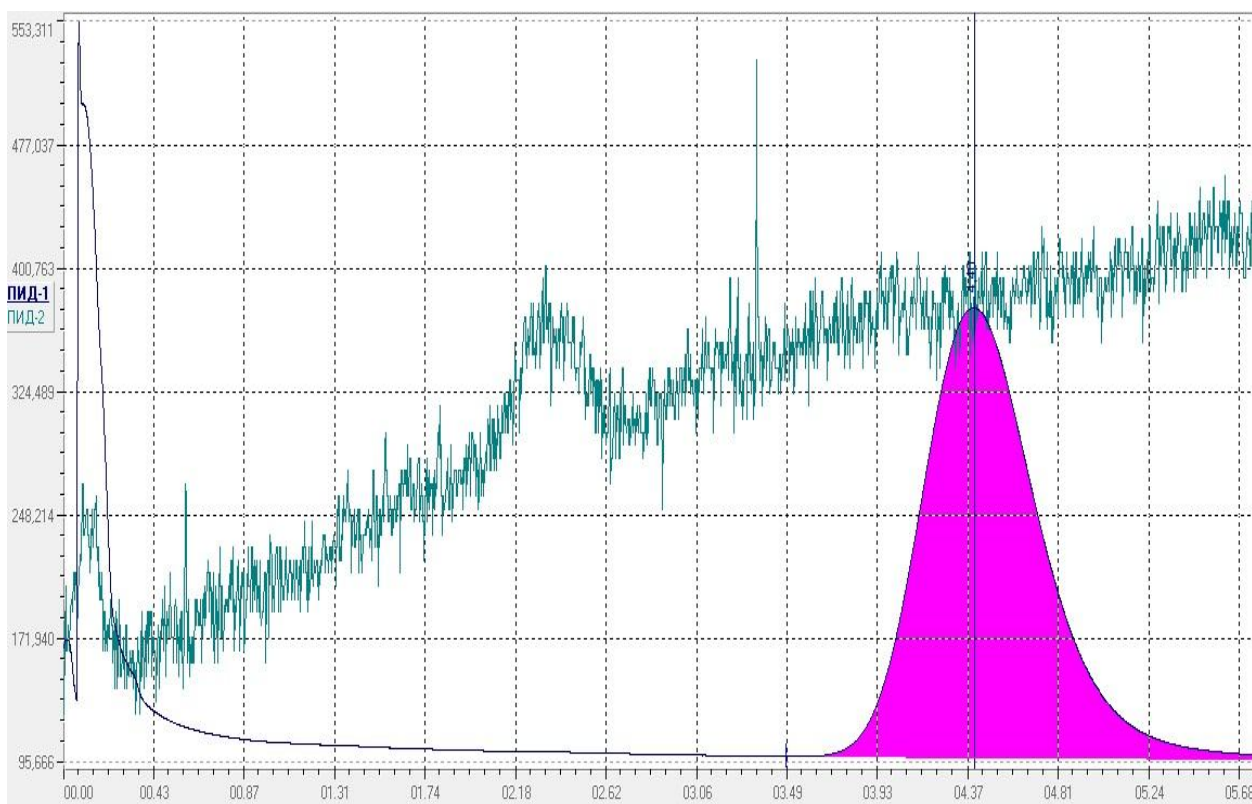


Рисунок 3.8 – Хроматограмма сорбционной способности по фенолу



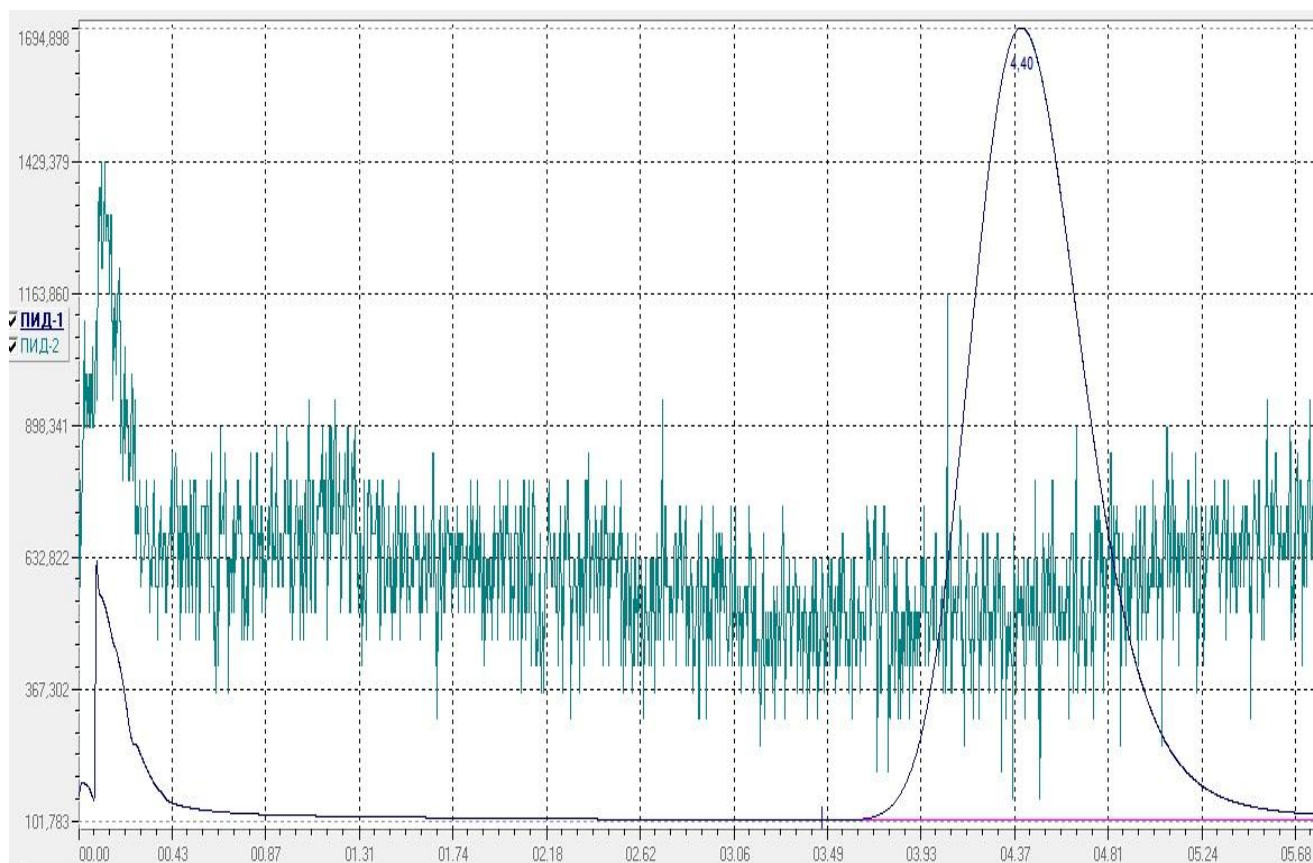


Рисунок 3.9 – Хроматограмма сорбционной способности по фенолу

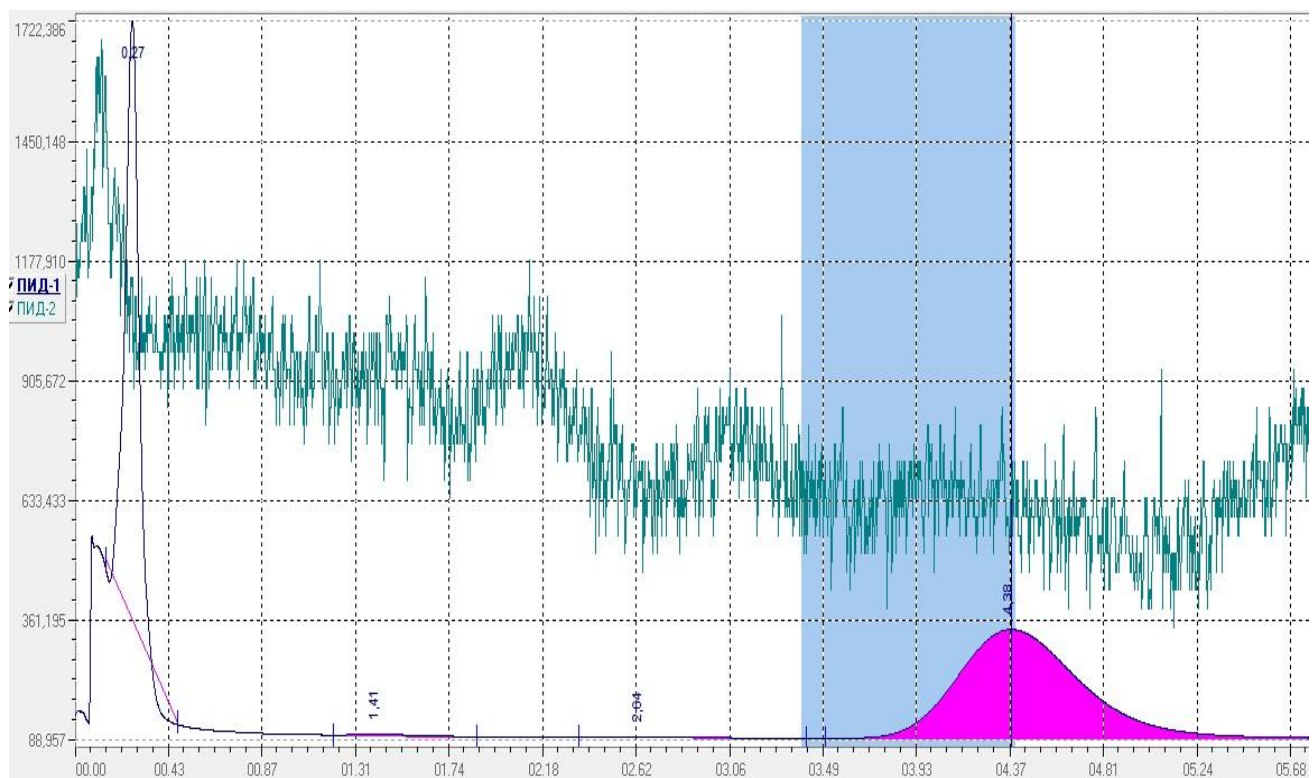


Рисунок 3.10 – Хроматограмма сорбционной способности по фенолу

Также были проведены испытания на сорбцию фенола сорбционных комплексов, в которых масса опилок и ортофосфорной кислоты была увеличена в 2, 3 и 4 раза (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Результаты испытаний сорбционных комплексов

| Вид сорбента | Масса загрузки, г | Исходная концентрация фенола, мг/л | Остаточная концентрация фенола, мг/л |
|--------------|-------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| Сорбент № 1  | 1                 | 200                                | 68                                   |
| Сорбент № 2  | 1                 | 200                                | 72,3                                 |
| Сорбент № 3  | 1                 | 200                                | 64                                   |
| Сорбент № 4  | 1                 | 200                                | 69                                   |

При увеличении массы глины и ортофосфорной кислоты с сохранением исходной массы опилок были получены следующие результаты (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Результаты испытаний сорбционных комплексов

| Вид сорбента | Масса загрузки, г | Исходная концентрация фенола, мг/л | Остаточная концентрация фенола, мг/л |
|--------------|-------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| Сорбент № 5  | 1                 | 200                                | 110                                  |
| Сорбент № 6  | 1                 | 200                                | 118                                  |
| Сорбент № 7  | 1                 | 200                                | 125                                  |

Продолжение Таблица 3.2 – Результаты испытаний сорбционных комплексов

|             |   |     |     |
|-------------|---|-----|-----|
| Уголь БАУ-А | 1 | 200 | 166 |
|-------------|---|-----|-----|

Для наглядности представим результаты в виде столбчатой диаграммы (рисунок 3.11).

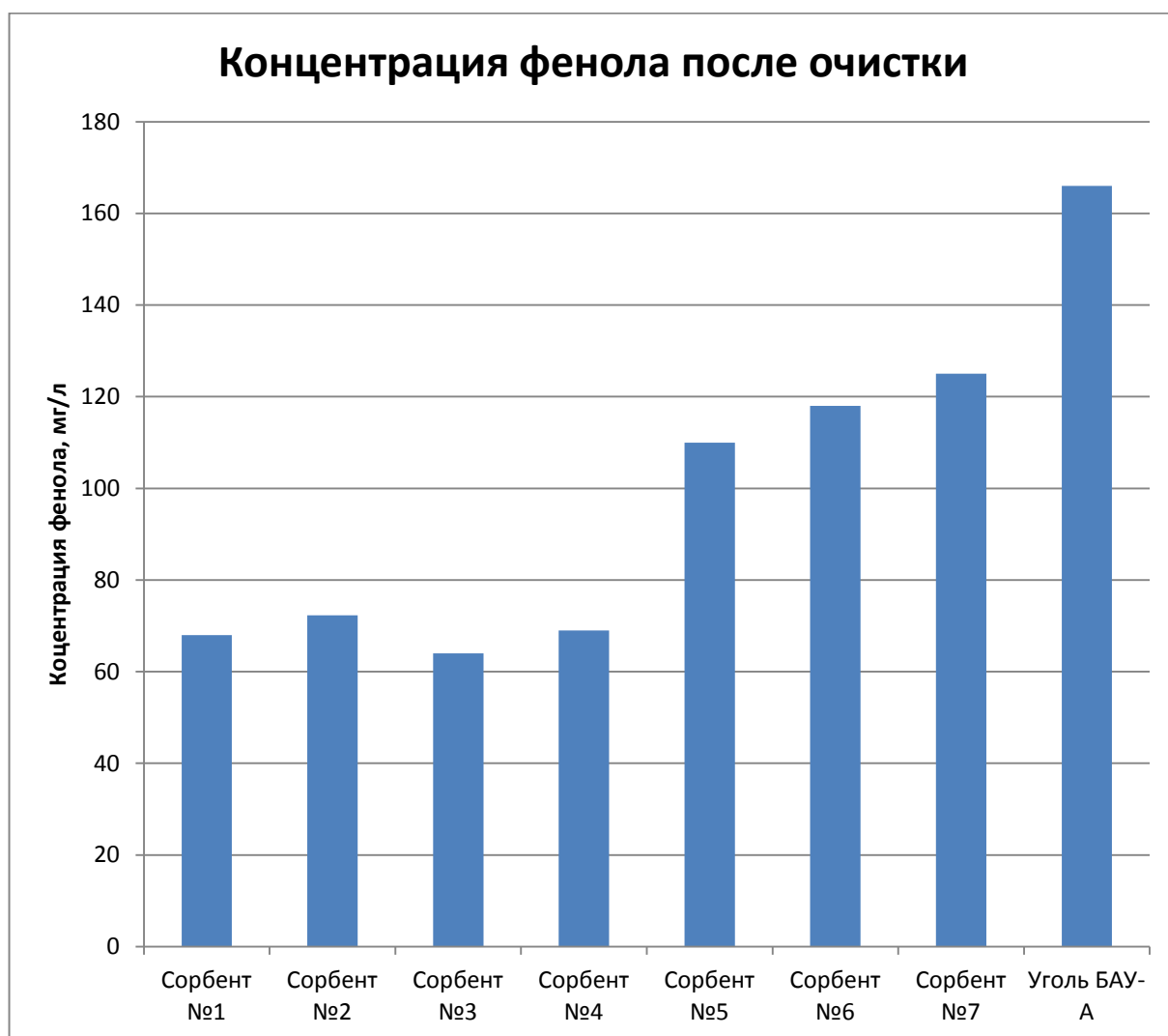


Рисунок 3.11 – Сравнение сорбционных способностей различных сорбционных комплексов

Как видно из представленных данных, наиболее лучший результат сорбции фенола из воды имеет сорбционный комплекс № 3 с утроенной массой опилок и ортофосфорной кислоты.

Также проводились исследования созданных сорбирующих материалов на сорбционную способность к нефтепродуктам, в частности, к дизельному топливу.

Для приготовления модельного раствора было взято 100 мг дизельного топлива. Данный объем дизельного топлива был смешан с 20 мл ацетона. Все компоненты хорошо перемешивались и заливались 1 л воды дистиллированной в конической колбе. Далее полученный раствор был распределен по коническим колбам объемом 250 мл. В конические колбы был засыпан изготовленный нами сорбент и уголь БАУ-А. В течение 30 минут с загруженными сорбентами проводились статические испытания на магнитной мешалке. Затем, проба была отфильтрована через бумажный фильтр и отправлена на подготовку к исследованиям на сорбционную способность на хроматомасс–спектрометре GCMS-QP2010 Ultra. Подготовка заключалась в следующем. Для извлечения проб был изготовлен раствор из следующих компонентов: был взят сульфат магния массой 18 г, дозатором отобран гексан объемом 20 мл, 200 мл отобранной дозатором после статических испытаний пробы воды. Все компоненты тщательно перемешивались в течение 30 минут в конической колбе объемом 250 мл на магнитной мешалке. По истечении данного времени дозатором при помощи перехода и стеклянной трубки была отобрана из приповерхностного слоя проба (так как плотность экстрагента – гексана меньше плотности воды), затем была помещена в вialку и отправлена на исследования по сорбционной способности на хроматомасс–спектрометре GCMS-QP2010 Ultra, в сравнении с пробой после очистки общепринятым сорбентом – активированным углем марки БАУ–А.



Ниже представлены хроматограммы, отражающие сорбционную способность полученных сорбционных комплексов и активированного угля марки БАУ-А (рисунок 3.12-3.15).

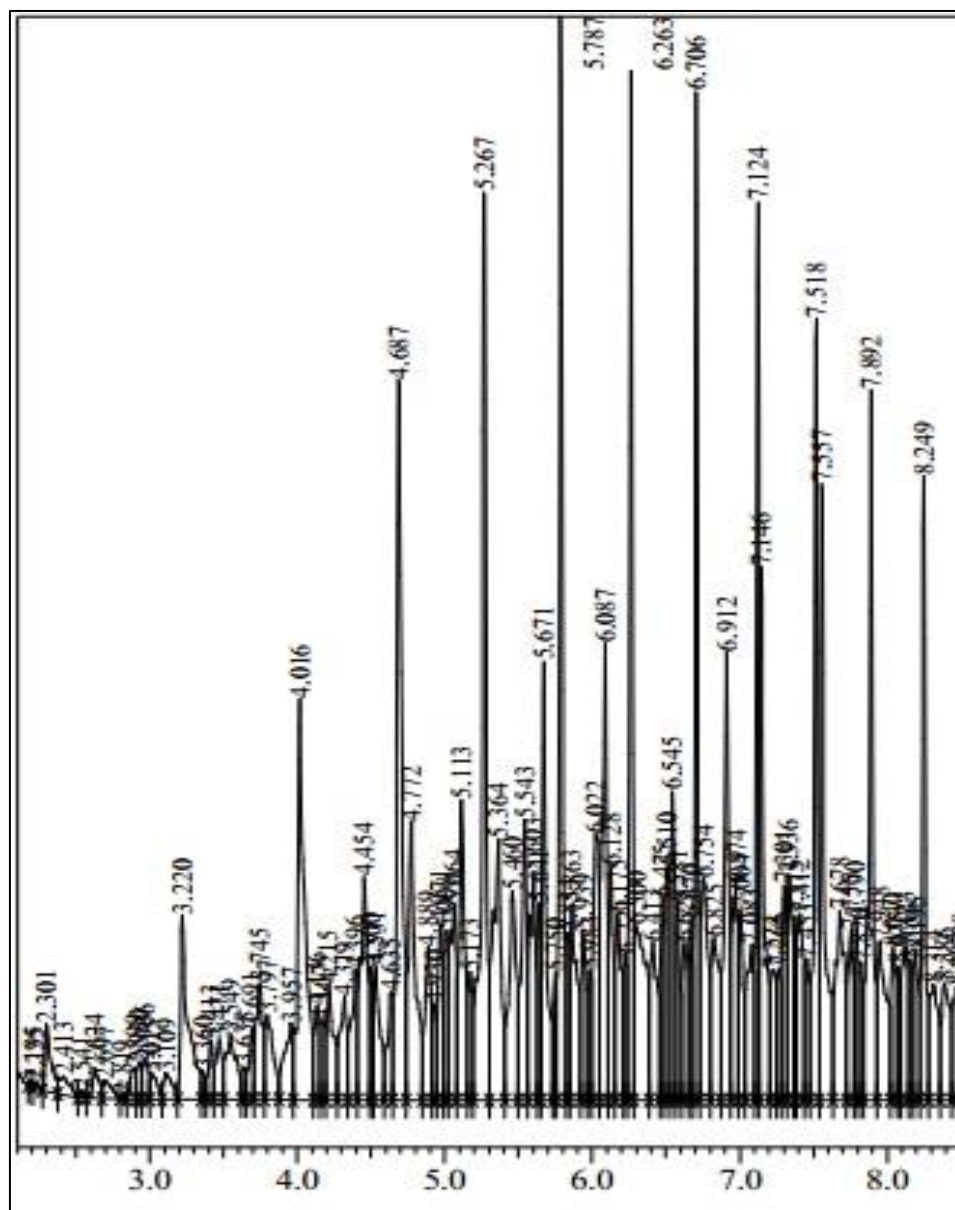
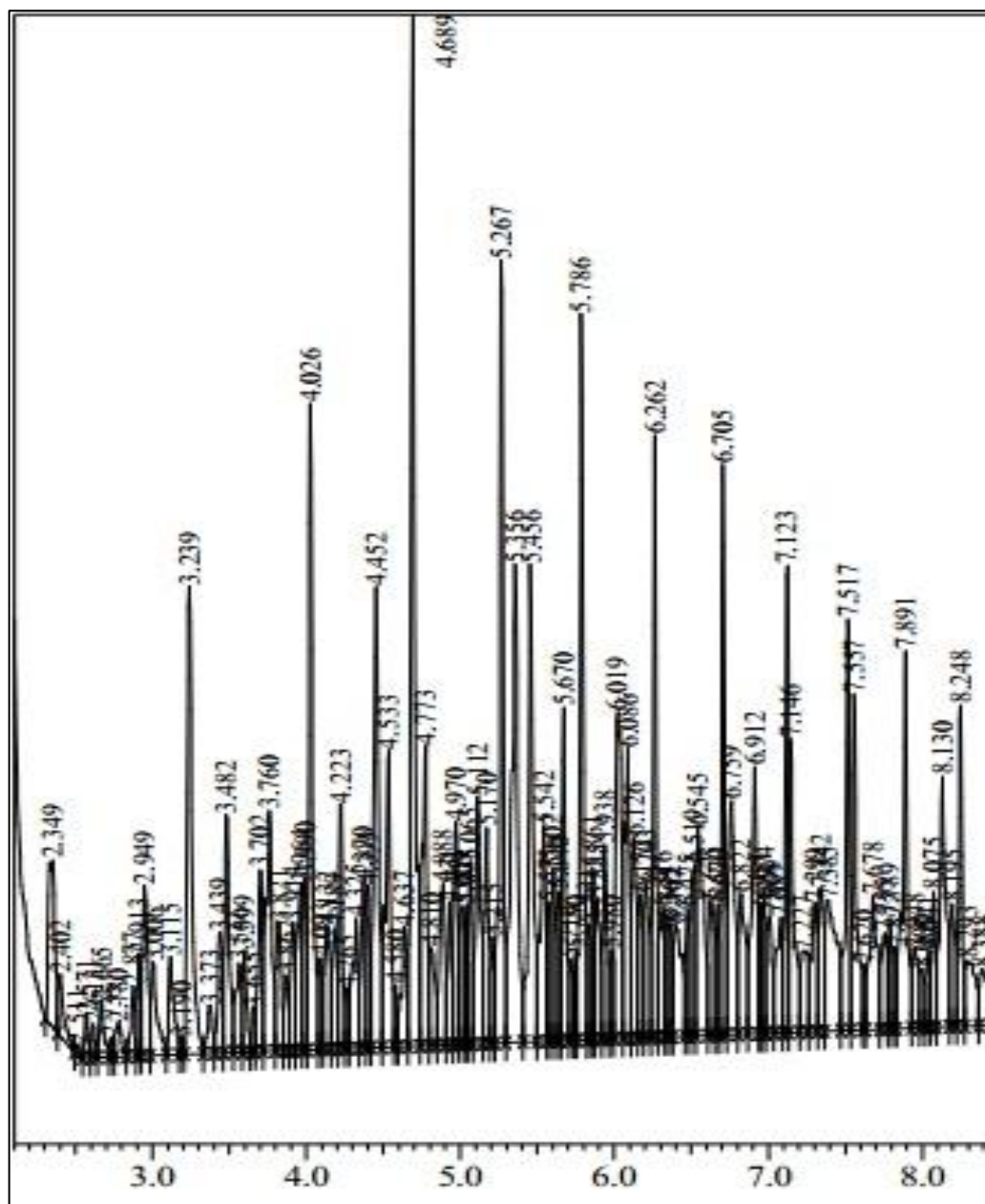


Рисунок 3.12 – Хроматограмма содержания нефтепродуктов до очистки



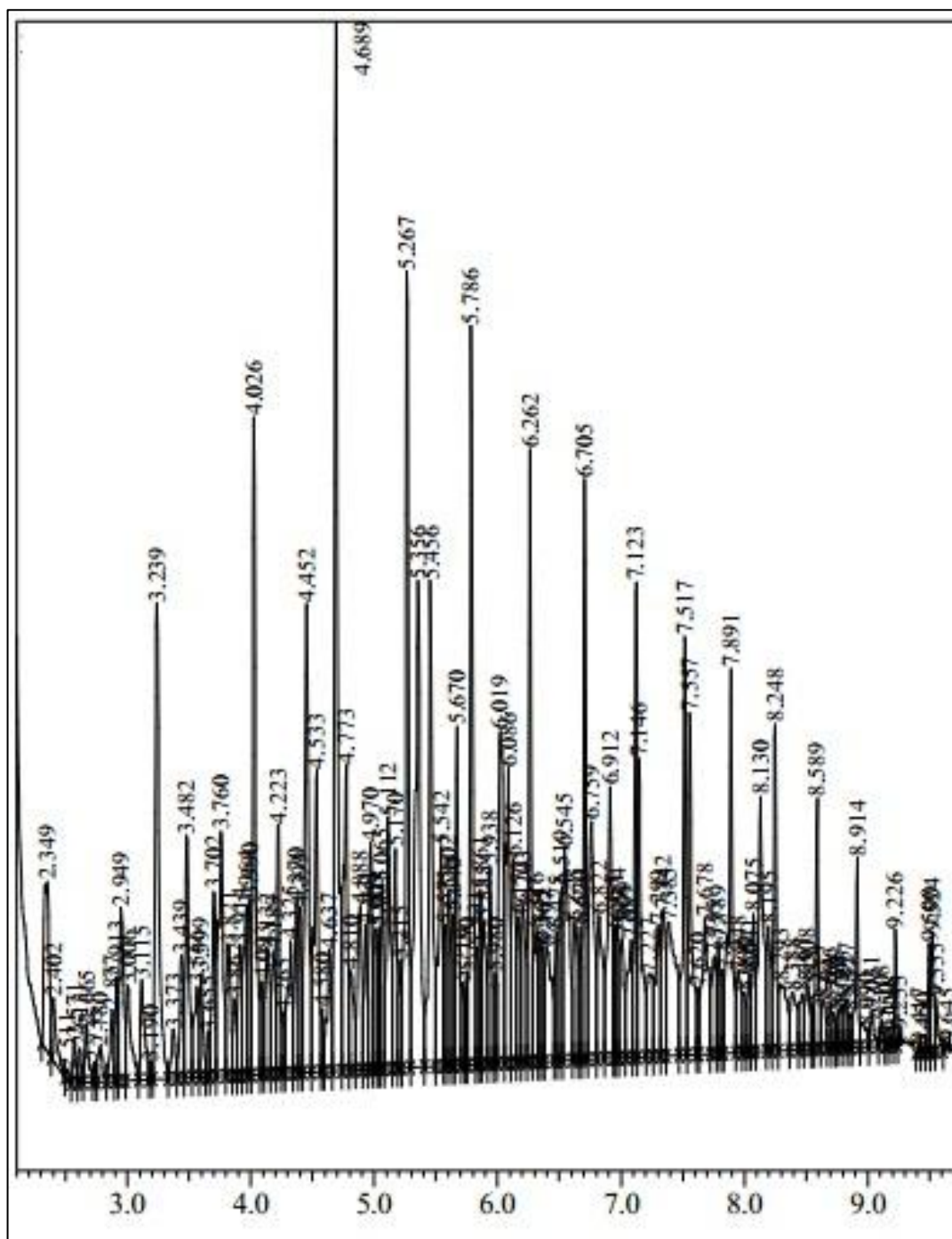


Рисунок 3.14 – Хроматограмма содержания нефтепродуктов после очистки сорбционным комплексом № 8

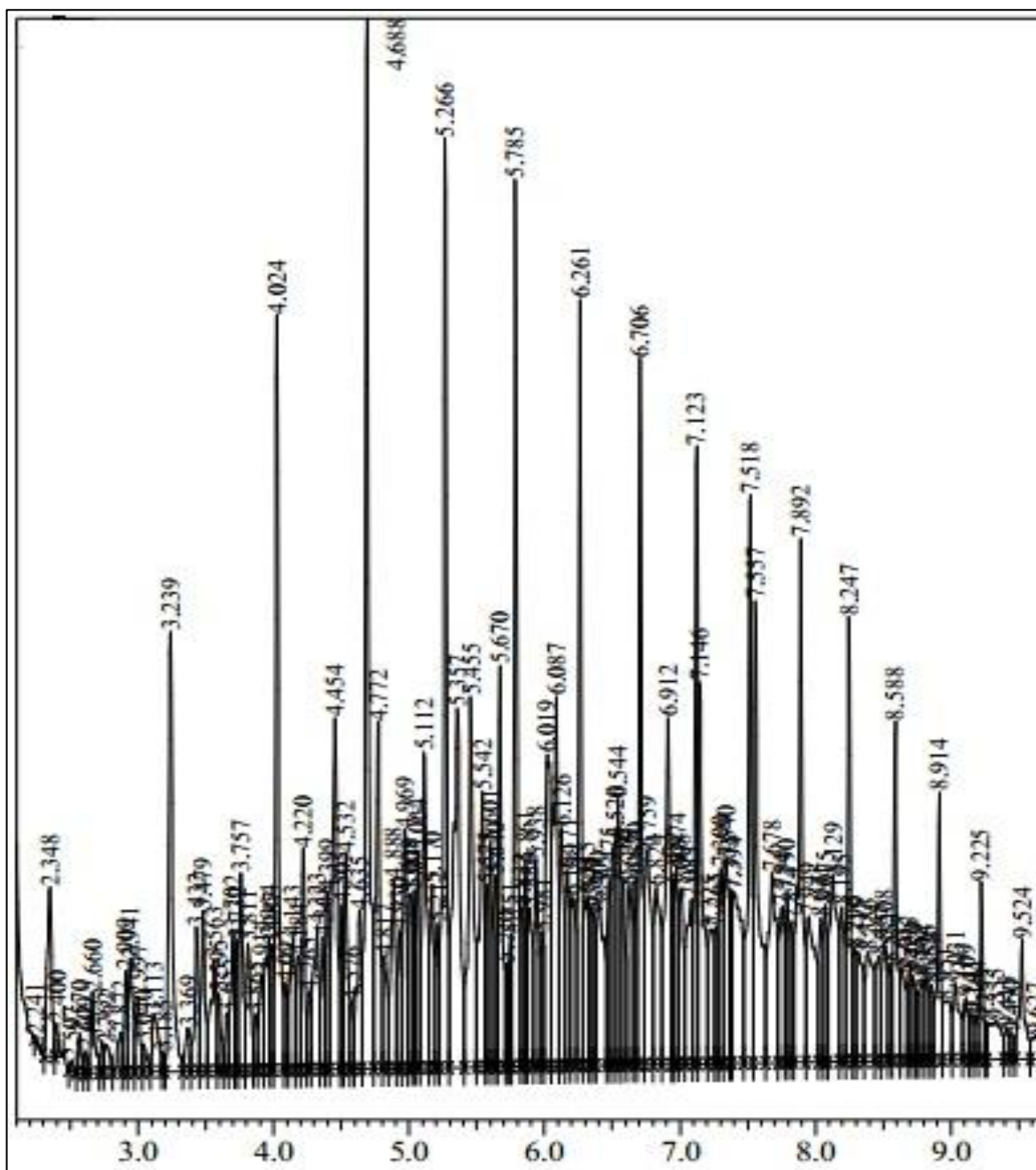


Рисунок 3.15 – Хроматограмма содержания нефтепродуктов после очистки активированным углем БАУ-А

Эффективность полученного сорбционного в отношении нефтепродуктов немногим выше эффективности активированного угля марки БАУ-А (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Сравнение действия №8 и №3 сорбентов и БАУ-А

|                           | Сорбент № 8 | Сорбент № 3 | БАУ-А     |
|---------------------------|-------------|-------------|-----------|
| Исходная концентрация ДТ* | 96,3 мг/л   | 96,3 мг/л   | 96,3 мг/л |
| Конечная концентрация ДТ  | 55,6 мг/л   | 57,9 мг/л   | 79,7      |

\*- ДТ – дизельное топливо

Из всего вышеперечисленного видно, что наилучший результат сорбирующей способности по отношению к фенолам имеет сорбционный комплекс под № 3.

А лучше всего себя показал в сорбирующей способности по отношению к нефтепродуктам, в частности, к дизельному топливу, сорбционный комплекс под № 8.

Данные образцы могут быть рекомендованы к применению в регенерации стоковых вод предприятий.

Для определения сорбционной емкости данных сорбционных комплексов были проведены эксперименты на красителе – метиленовом синем. Чтобы провести данные эксперименты были приготовлены модельные растворы метиленового синего в дистиллированной воде.

Для этого в коническую колбу объемом 1 литр была залита дистиллированная вода и засыпан порошок метиленового синего. Все было хорошо перемешано. Далее был проведен прогрев УФ-спектрофотометра в течение времени 20 мин. За это время была подготовлена прозрачная кювета для пробы с размером стенки 10 мм. Сначала был снят спектр модельного раствора, а затем раствор метиленового синего был разлит по коническим колбам в объеме 200 мл. Были засыпаны сорбционные комплексы №3 и №8, массой 0,4 г каждый. Колбы с раствором и сорбентом в нем были установлены на магнитные мешалки для статических испытаний в течение 30 минут. После этого были отобраны пробы в кюветы и проведены

исследования на сорбционную емкость данных сорбентов на УФ-спектрофотометре. По полученным спектрам были сняты значения оптической плотности и длины волны излучения, проходящего через кювету.

Используя данные значения, а также значения коэффициентов экстинкции, можно рассчитать значения концентраций метиленового синего в исходном растворе и после проведения сорбции по следующей формуле:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c,$$

Где,  $A$  – оптическая плотность,  $\varepsilon$  - коэффициент экстинкции,  $l$  - длина стенки кюветы,  $c$  – концентрация вещества.

Были выбраны три самых характерных длины волны 246, 291 и 665.

Таблица 3.3 – Значения оптической плотности

|                | Исходный<br>раствор | Сорбент № 3 | Сорбент №8 |
|----------------|---------------------|-------------|------------|
| $\lambda$ , нм | A                   | A           | A          |
| 246            | 0,351               | 0,164       | 0,190      |
| 291            | 0,560               | 0,255       | 0,358      |
| 665            | 0,987               | 0,392       | 0,578      |

Таблица 3.4 – Значения коэффициентов экстинкции для каждой длины волны

| $\lambda$ , нм | $\varepsilon$ |
|----------------|---------------|
| 246            | 10070         |
| 291            | 23900         |
| 665            | 32000         |

Расчет концентрации по формуле для оптической плотности.

$$c = \frac{A}{\varepsilon * l}$$

$$c_{исх_1} = \frac{0,351}{10070 * 0,01} = 0,0035 \text{ М/л}$$

$$c_{исх_2} = \frac{0,560}{23900 * 0,01} = 0,0023 \text{ М/л}$$

$$c_{исх_3} = \frac{0,987}{32000 * 0,01} = 0,0031 \text{ М/л}$$

$$c_{№3_1} = \frac{0,164}{10070 * 0,01} = 0,0016 \text{ М/л}$$

$$c_{№3_2} = \frac{0,255}{23900 * 0,01} = 0,0011 \text{ М/л}$$

$$c_{№3_3} = \frac{0,392}{32000 * 0,01} = 0,0012 \text{ М/л}$$

$$c_{№8_1} = \frac{0,190}{10070 * 0,01} = 0,0019 \text{ М/л}$$

$$c_{№8_2} = \frac{0,358}{23900 * 0,01} = 0,0015 \text{ М/л}$$

$$c_{№8_3} = \frac{0,578}{32000 * 0,01} = 0,0018 \text{ М/л}$$

Далее, можно усреднить значения концентраций. Из этого получим:

$$c_{исх} = 0,0030 \text{ М/л}, c_{№3} = 0,0013 \text{ М/л}, c_{№8} = 0,0017 \text{ М/л}.$$

По полученным данным выстроим столбчатую диаграмму для наглядного представления результатов.

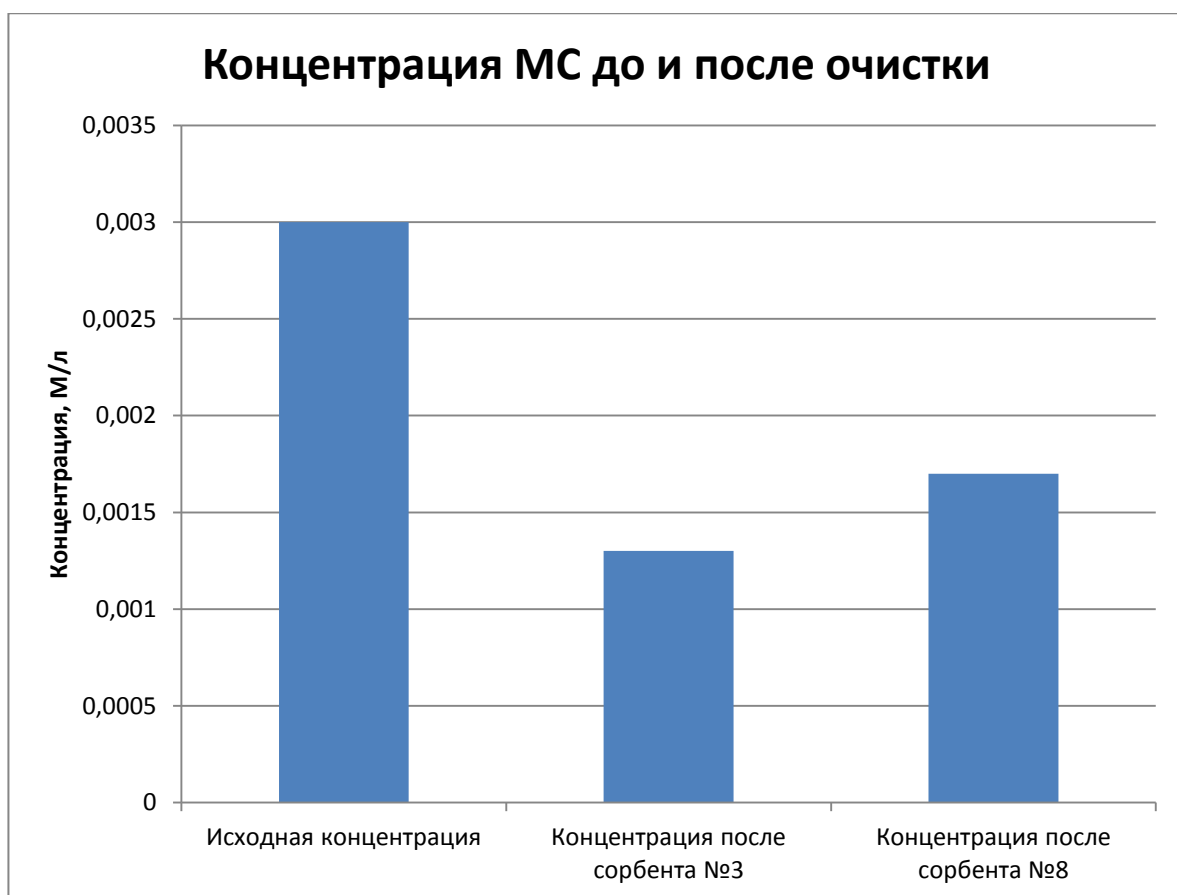


Рисунок 3.16 – Концентрации метиленового синего до и после очистки

По диаграмме хорошо видно, что лучше всего на удаление метиленового синего из водного раствора влияет полученный нами сорбционный комплекс № 3. Проведенные нами исследования позволяют утверждать, что применение данного сорбционного комплекса обосновано для очистки сточных вод.



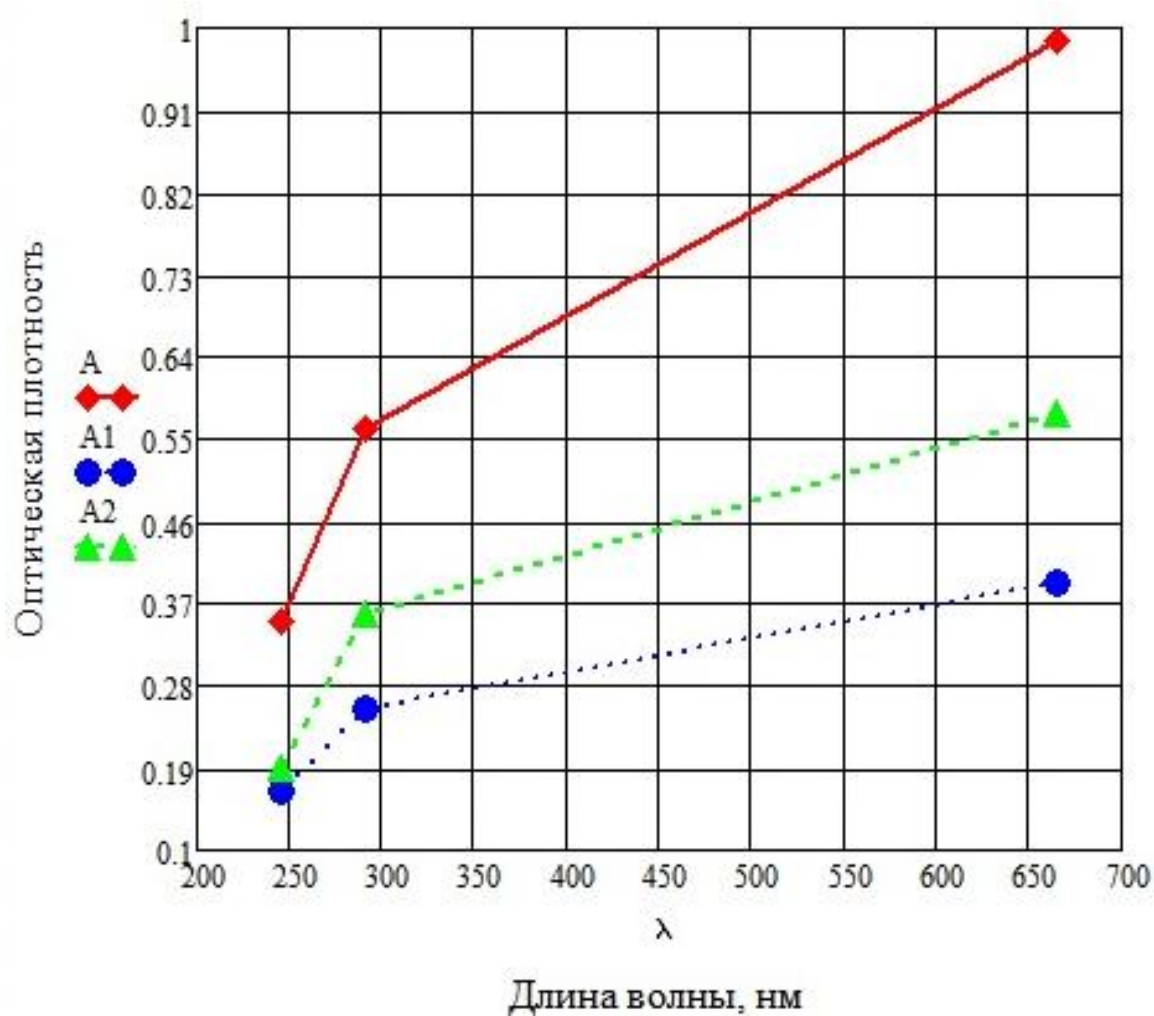


Рисунок 3.17 – Сорбционная емкость по метиленовому синему

A – оптическая плотность исходного раствора, A1 – оптическая плотность раствора после очистки сорбционным комплексом №3, A2 – оптическая плотность раствора после очистки сорбционным комплексом №8.

Из указанных выше результатов видно, что наилучший показатель по метиленовому синему имеет сорбционный комплекс № 3.

### 3.4 Методика получения сорбционных комплексов

По проведенным экспериментам можно рекомендовать сорбционные комплексы для регенерации сбрасываемых вод от нефтепродуктов и фенолов, методика получения которых будет описана ниже.

Методика заключается в следующем:

1) Необходимо взять древесные сосновые опилки и глину. Глина должна быть измельчена в фарфоровой ступке, а затем в шаровой мельнице Retsch PM 100, со скоростью вращения 3000 об/мин за время 30 минут для получения наименьшей фракции. Далее требуется просеять глину через стальное сито, имеющее диаметр ячеек 40 мкм.

2) Подготовить 5-% раствор ортофосфорной кислоты.

3) Подготовленные компоненты необходимо смешать в определенном соотношении. В первом случае опилки, массой 7,5 г, глина 2,5 г смешивались с раствором ортофосфорной кислоты, массой 21 г в дистиллированной воде, объемом 50 мл. Во втором случае использовались древесные опилки, массой 5 г, помещенные в раствор ортофосфорной кислоты, массой 2,5 г, в дистиллированной воде, объемом 50 мл.

4) В дальнейшем, в первом варианте все было тщательно перемешано в фарфоровой выпарительной чашке и помещено в сушильный шкаф. Выдержка в сушильном шкафу происходила при режиме: 1 час при 110 °С и 2 часа при 135 °С. Во втором случае смесь помещалась в термостойкий измерительный стакан и непрерывно помешивалась в течение 1 часа при постоянном нагревании до 100 °С. Далее, производилась промывка полученного сорбционного комплекса дистиллированной водой, с дальнейшей сушкой в сушильном шкафу за 1 час при нагреве до 105 °С.

Полученный сорбент представлен в виде карбонизированных опилок размером 3\*5 мм.

## **Заключение**

В ходе выполнения магистерской диссертации были проведены литературный обзор по проблеме исследования, эксперименты по получению новых сорбционных комплексов, исследованию строения их поверхности, сорбирующей способности в отношении различных загрязнителей.

В работе использовался комплекс аналитических методов, представляющий достоверную информацию, как об исходных материалах и полученных сорбционных комплексах, так и об их эффективности.

Способ создания нового сорбирующего комплекса проходит в несколько стадий. Основные из них: подготовка сосновых опилок и измельчение глины, смешивание всех компонентов в определенных соотношениях, химическую активацию и карбонизацию. Каждый сорбционный комплекс отличается морфологией поверхности, что не трудно обнаружить, благодаря оптической и электронной микроскопиям. Было выяснено, что химическая модификация сорбционных комплексов повышает их сорбционные способности, а карбонизация приводит к повышению пористости поверхности, что также благотворно влияет на повышение сорбционных свойств.

Апробация сорбционных комплексов показала, что сорбенты селективны по отношению к фенолам и нефтепродуктам.

Полученные результаты показывают эффективность сорбционных комплексов на модельных растворах нефтепродуктов и фенолов.

При сохранении должного качества очистки вод, предлагаемые нами сорбенты, имеют в составе более дешевое и распространенное сырье, нежели существующие аналоги в виде активированных углей.

### Список используемой литературы

1. Елин, Е.С. Фенольные соединения в биосфере / Е.С. Елин. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. - 392с.
2. Макарова, Ю.А. Новые сорбционные материалы на основе отходов производств / Н.А. Собгайда, Ю.А. Макарова, Л.Н. Ольшанская, Т.В. Никитина // Пятый Саратовский салон изобретений, инноваций и инвестиций: сб.: в 2 ч. Ч. 2. – Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2010. – С. 6.
3. Собгайда Н.А. Сорбенты для очистки вод от нефтепродуктов: монография/ Н.А. Собгайда, Л.Н. Ольшанская. Саратов:Сарат. Гос. Техн. Ун-т, 2010. – 108 с.
4. Суханов, П.Т. Концентрирование и определение фенолов / П.Т. Суханов, ЯМ. Коренман. Воронеж: ВГТА, 2005. – 359 с.
5. Фогель А.А., Сомин В.А., Комарова Л.Ф., Роберта Дел Соле Исследование свойств и структуры сорбента на основе древесных опилок и бентонитовых глин / Ползуновский вестник № 4-2. – 2011. – С.184 -186.
6. Бочкарев, Г.Р. Комбинированная технология извлечения ионов тяжелых металлов из техногенных растворов и сточных вод / Г.Р. Бочкарев, Г.И. Пушкарева, А.И. Маслий, А.Г. Белобаба // Цветные металлы, – 2008. – № 1. – С. 19–22.
7. Боковинова, Т.Н. Концентрирование и извлечение следов металлов из природных и сточных вод / Т.Н. Боковинова, Л.А. Марченко, А.С. Шабанов // Успехи современного естествознания, – 2001. – № 9. – С. 88.
8. Пономарев В.Г. Новые сооружения для физико-химической очистки нефтесодержащих сточных вод / В.Г. Пономарев, В.Ф. Боев, И.С. Чучалин, В.Н. Порхачев, Р.Г. Хананов // Вода и экология: Проблемы и решения. – 2003. – № 1. – С. 38–42.
9. M. Hemmati, F. Rekabdar, A. Gheshlaghi, A. Salahi, T. Mohammadi, Effects of air sparging: Crossflow velocity and pressure on permeation flux

enhancement in industrial oily wastewater treatment using microfiltration, *Desalin. Water Treat.* 39 (2012) 33–40.

10. A. Salahi, T. Mohammadi, Experimental investigation of oily wastewater treatment using combined membrane systems, *Water Sci. Technol.* 62 (2010) 245–255.

11. A. Salahi, R. Badrnezhad, M. Abbasi, T. Mohammadi, F. Rekabdar, Oily wastewater treatment using a hybrid UF/ RO system, *Desalin. Water Treat.* 28 (2011) 75–82.

12. A. Salahi, T. Mohammadi, F. Rekabdar, H. Mahdavi, Reverse osmosis of refinery oily wastewater effluents, *Iran. J. Environ. Health Sci. Eng.* 7 (2010) 413–422.

13. V. Singh, M.K. Purkait, C. Das, Cross-flow microfiltration of industrial oily wastewater: Experimental and theoretical consideration, *Sep. Sci. Technol.* 46 (2011) 1213–1223.

14. M. Abbasi, A. Salahi, M. Mirfendereski, T. Mohammadi, F. Rekabdar, M. Hemmati, Oily wastewater treatment using mullite ceramic membrane, *Desalin. Water Treat.* 37 (2012) 21–30.

15. B.K. Nandi, A. Moparthy, R. Uppaluri, M.K. Purkait, Treatment of oily wastewater using low cost ceramic membrane: Comparative assessment of pore blocking and artificial neural network models, *Chem. Eng. Res. Des.* 88 (2010) 881–892.

16. S.R.H. Abadi, M.R. Sebzari, M. Hemati, F. Rekabdar, T. Mohammadi, Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater, *Desalination* 265 (2011) 222–228.

17. A. Salahi, A. Gheshlaghi, T. Mohammadi, S.S. Madaeni, Experimental performance evaluation of polymeric membranes for treatment of an industrial oily wastewater, *Desalination* 262 (2010) 235–242.

18. M. Abbasi, M.R. Sebzari, T. Mohammadi, Enhancement of oily wastewater treatment by ceramic microfiltration membranes using powder activated carbon, *Chem. Eng. Technol.* 34 (2011) 1252–1258.

19. M. Abbasi, M. Mirfendereski, M. Nikbakht, M. Golshenas, T. Mohammadi, Performance study of mullite and mullite-alumina ceramic MF membranes for oily wastewaters treatment, *Desalination* 259 (2010) 169–178.
20. F. Shahrezaei, Yadollah Mansouri, Ali Akbar Lorestani Zinatizadeh, Aazam Akhbari, Process modeling and kinetic evaluation of petroleum refinery wastewater treatment in a photocatalytic reactor using TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Powder Technology*. 221 (2012) 203–212.
21. J.H. Yoon, Y.B. Shim, B.S. Lee, S. Choi, M.S. Won, Electrochemical degradation of phenol and 2-chlorophenol using Pt/Ti and boron-doped diamond electrodes, *Bull. Korean Chem. Soc.* 33 (2012) 2274–2278.
22. I. Cesarino, F.C. Moraes, T.C.R. Ferreira, M.R.V. Lanza, S.A.S. Machado, Real-time electrochemical determination of phenolic compounds after benzene oxidation, *J. Electroanal. Chem.* 672 (2012) 34–39.
23. J.R. Sun, H.Y. Lu, H.B. Lin, L.L. Du, W.M. Huang, H.D. Li, T. Cui, Electrochemical oxidation of aqueous phenol at low concentration using Ti/BDD electrode, *Sep. Purif. Technol.* 88 (2012) 116–120.
24. G.F. Moore, J.D. Megiatto, M. Hambourger, M. Gervaldo, G. Kodis, T.A. Moore, D. Gust, A.L. Moore, Optical and electrochemical properties of hydrogen-bonded phenol pyrrolidino fullerenes, *Photochem. Photobiol. Sci.* 11 (2012) 1018–1025.
25. G.W. Muna, A. Kaylor, B. Jaskowski, L.R. Sirhan, C.T. Kelley, Electrocatalytic oxidation of estrogenic phenolic compounds at a nickel-modified glassy carbon electrode, *Electroanalysis* 23 (2011) 2915–2924.
26. F. Zhang, M.A. Li, W.Q. Li, C.P. Feng, X.Y. Jin, X. Guo, J.G. Cui, Degradation of phenol by a combined independent photocatalytic and electrochemical process, *Chem. Eng. J.* 175 (2011) 349–355.
27. X.A. Qu, M. Tian, B.Q. Liao, A.C. Chen, Enhanced electrochemical treatment of phenolic pollutants by an effective adsorption and release process, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 5367–5374.

28. Y. Liu, H.L. Liu, J. Ma, J.J. Li, Preparation and electrochemical properties of Ce–Ru–SnO<sub>2</sub> ternary oxide anode and electrochemical oxidation of nitrophenols, *J. Hazard. Mater.* 213 (2012) 222–229.
29. A. Arvinte, M. Mahosenaho, M. Pinteala, A.M. Sesay, V. Virtanen, Electrochemical oxidation of p-nitrophenol using graphene-modified electrodes, and a comparison to the performance of MWNT-based electrodes, *Microchim. Acta* 174 (2011) 337–343.
30. C.P. Huang, C.S. Chu, Indirect electrochemical oxidation of chlorophenols in dilute aqueous solutions, *J. Environ. Eng.—ASCE*, 138 (2012) 375–385.
31. A.F. Azevedo, F.A. Souza, J.T. Matsushima, M.R. Baldan, N. G. Ferreira, Detection of phenol at boron-doped nanocrystalline diamond electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 658 (2011) 38–45.
32. J.J. Wei, X.P. Zhu, J.R. Ni, Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode in pulse current mode, *Electrochim. Acta*. 56 (2011) 5310–5315.
33. J.L. Chen, J.Y. Wang, C.C. Wu, K.Y. Chiang, Electrocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by granular graphite electrodes, *Colloids Surf., A*. 379 (2011) 163–168.
34. J.L. Chen, G.C. Chiou, C.C. Wu, Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol with granular graphite electrodes, *Desalination* 264 (2010) 92–96.
35. Пашаян А.А. Проблемы очистки загрязненных нефтью вод и пути их решения / А.А. Пашаян, А.В. Нестеров // *Экология и промышленность России*. – 2008. – №5. – С. 32–35.
36. Laura S. Perez, Oscar M. Rodriguez, Silvia Reyna, Jos e Luis Sanchez-Salas, J. Daniel Lozada, Marco A. Quiroz, Erick R. Bandala, Oil refinery wastewater treatment using coupled electrocoagulation and fixed film biological processes, *Physics and Chemistry of the Earth*. (2015) 1–8.

37. X. Chen, H. Deng, Removal of humic acids from water by hybrid titanium-based electrocoagulation with ultrafiltration membrane processes, *Desalination* 300 (2012) 51–57.
38. M. Ben-Sasson, Y.M. Lin, A. Adin, Electrocoagulation-membrane filtration hybrid system for colloidal fouling mitigation of secondary-effluent, *Sep. Purif. Technol.* 87 (2011) 63–70.
39. G. Sharma, H.K. Shon, R. Aryal, S. Phuntsho, Performance evaluation of microfiltration with electrocoagulation and chemical coagulation pretreatment, *Desalin. Water Treat.* 34 (2011) 141–149.
40. N.P. Gamage, S. Chellam, Aluminum electrocoagulation pretreatment reduces fouling during surface water microfiltration, *J. Membr. Sci.* 379 (2011) 97–105.
41. T.C. Timmes, H. Kim, B. Dempsey, Electrocoagulation pretreatment of seawater prior to ultrafiltration: Pilot-scale applications for military water purification systems, *Desalination* 250 (2010) 6–13.
42. Carlos E. Santo, Vítor J.P. Vilar, Cidália M.S. Botelho, Amit Bhatnagar, Eva Kumar, Rui A.R. Boaventura, Optimization of coagulation–flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant, *Chemical Engineering Journal.* 183 (2012) 117–123.
43. Abdeldjalil Abid, Faten Saidane, Moktar Hamdi, Feasibility of Carbon dioxide sequestration by *Spongiochloris* sp microalgae during petroleum wastewater treatment in airlift bioreactor, *Bioresource Technology.* 234 (2017) 297–302.
44. H.A. Gasim, S.R.M. Kutty, M.H. Isa, M.P.M. Isa, Treatment of Petroleum Refinery Wastewater by using UASB Reactors, *International Journal of Chemical and Biological Engineering.* 6 (2012) 174 – 177.
45. Каблов В.Ф., Иощенко Ю.П., Жидков А.Ю. Разработка способов ликвидации аварийных разливов нефти на поверхности воды и грунта // Наука производству. – 2005. – № 1(81). – С. 13–17.



46. Каблов В.Ф., Михальчук Т.А., Мурыгина В.П. Проблемы загрязнения водных бассейнов нефтепродуктами и проблемы их очистки // Поволжский экологический вестник. – Вып.6. – Волгоград: Изд-во ВолГУ, 1999. – С. 72–76.
47. A.A. Al-Majed, A.R. Adebayo, M.E. Hossain, A sustainable approach to controlling oil spills, *Journal of environmental management* 113 (2012) 213-227.
- 48.E.R. Oliveira, B. Silveira, F.L. Alves, Support mechanisms for oil spill accident response in costal lagoon areas (Ria de Aveiro, Portugal), *Journal of Sea Research* 93 (2014) 112-117.
- 49.E.Z. Ron, E. Rosenberg, Enhanced bioremediation of oil spills in the sea, *Current Opinion in Biotechnology* 27 (2014) 191-194.
- 50.Harry M., Francisco R. R., 2006. *Activated Carbon*, Elsevier Science.
- 51.Hoang K.B., Timofeev V.S, Temkin O.N., Gafarov I.G. Sposob prigotovleniya aktivirovannogo uglya iz rastite'nogo syrya [A method for activated carbon preparing from vegetable raw materials], Patent RF, no. 2237013, 2004.
52. Gafarov I. G., Muhametzyanov M. T., Timofeev V. S., Temkin O. N., 2004 Opytno-promyshlennaya ustanovka dlya polucheniya sorbentov iz zernovyh othodov sel'skohozyaistvennykh proizvodstv [Pilot plant for producing sorbents based on agricultural waste]. *Izvestiya Akademii promyshlennoi ekologii* [News of Industrial Ecology Academy] 2, 86-92.
53. Nazarko M.D., Romanova K.N., Lobanov V.G., Sherbakov V.G., Ksandopulo S.Yu., Aleksandrova A.V. Sposob polucheniya sorbenta [A method of producing a sorbent], Patent RF, no 2319541, 2008.
54. Offan K. B., Petrov V. S., Efremov A. A., 1999. Zakonomernosti piroliza skorlupy kedrovyyh orekhov s obrazovaniem drevesnogo uglya v intervale temperatur [Regularities of pyrolysis of pine nut shell with the formation of charcoal in the temperature range]. *Himiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of Plant Raw Material]. 2, 61- 64.

55. Sobgaida N. A., Olshanskaya L. N., Makarova Yu. A. Sorbent dlya ochistki stochnyh vod [Sorbent for wastewater treatment], Patent RF, no. 2009149661, 2011.

56. Патент РФ № 2395336, B01J20/20, B01J20/24. Способ получения углеродного адсорбента из лузги подсолнечной/ Овчаров С. Н., Долгих О. Г.

57. Патент РФ № 2411080, B01J20/24. Способ получения гранулированного адсорбента из лузги подсолнечной/ Овчаров С. Н., Долгих О. Г.

58. Патент РФ № 2089284, B01J20/30. Способы получения, регенерации или реактивации/ Еперин А.П. Климентов А.С. Кириллов Н.А. Шмаков Л.В. Шевченко В.Г. Белянин Л.А.

59. Патент РФ № 2560366, B01J20/30, B01J20/24. Сорбент торфяной и способ его получения / Бобошин А. Н.

60. Андреев, Е.Е., Дробление, измельчение и подготовка сырья к обогащению / Е.Е. Андреев, О.Н. Тихонов. СПб.: Санкт-Петербургский горный институт, 2007. – 439 с.

61. Фогель А.А., Сомин В.А., Комарова Л.Ф., Роберта Дел Соле Исследование свойств и структуры сорбента на основе древесных опилок и бентонитовых глин / Ползуновский вестник № 4-2. - 2011. - С.184 -186.

62. Елин, Е.С. Фенольные соединения в биосфере / Е.С. Елин. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. - 392с.

63. Weillie Z. Scanning Microscopy for Nanotechnology / Z. Weillie, Z.L. Wang // Springer, - 2006. – P. 522-527.

64. Криштал, М.М. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения / М.М. Криштал, И.С. Ясников, В.И. Полунин и др. – М.: Техносфера, 2009. – С. 208-213.

65. Быков, Ю.А. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный анализ. Аппаратура, принцип работы, применение /

Ю. А. Быков, С. Д. Карпухин, М. К. Бойченко и др. - Электр. дан. М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2003. – С. 31-47.

66. Дульцев, Ф.Н. Использование адсорбционной порометрии в исследовании пористой структуры тонких слоев / Ф. Н. Дульцев // Журнал структур. Химии, – 2006. – Т. 47. – № 4. – С. 693–700.

67. Спектрофотометр ПЭ-5400УФ. Руководство по эксплуатации БКРЕ.91412.001-03РЭ, 2011. – 27 с.

68. Пентин, Ю.А. Физические методы исследования в химии / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. М.: Мир, 2003. – 293 с.

69. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. - 306 с.

70. Ландсберг Г.С. §115. Микроскоп // Элементарный учебник физики. — 13-е изд. — М.: Физматлит, 2003. — Т. 3. Колебания и волны. Оптика. Атомная и ядерная физика. — С. 298-300. — 656 с.

71. Толмачев, Ю.А. Новые спектральные приборы. Принципы работы / Ю.А. Толмачев. Л.: ЛГУ, 1976. – 126 с.

72. Рудзитис, Г.Е. Химия: Органическая химия. Основы общей химии: Учебное пособие / Г.Е. Рудитис, Ф.Г. Фельдман. – М.: Просвещение, 2004. – 159 с.

73. Кудрявцев, А.А. Модельная смесь углеводородов для ИК-спектрофотометрии и флуориметрии нефтепродуктов / А.А. Кудрявцев // Вестник ТюмГУ, - 2011. - № 5. - С. 63-70.

74. Купцов, А.Х. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров /А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин. – М.: Техносфера, 2013. – С. 696-700.

75. Криштафович, В.И. Физико-химические методы исследования: Учебник для бакалавров/ В. И. Криштафович, Д. В. Криштафович, Н. В. Еремеева. М.: Издательско-торговая корпорация "Дашков и К-", 2015. – С. 208-213.

76. Бухарева, Е.А. Исследование сорбционных свойств материала на основе полиэтилентерефталата для очистки сточных вод от нефтепродуктов

и ионов тяжелых металлов // Е.А. Бухарева, Е.А. Татаринцева, Л.Н. Ольшанская // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего, - 2014. - №1(17). – С. 118-122.

77. Сухомлинов, А.Б. Приборы для спектроскопии // Аналитический контроль. Фармацевтическая отрасль, 2016. - №1 (54). – С. 99-101.

78. Основы аналитической химии. / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др. Под ред. Ю. А. Золотова. — М.: Высш. шк., 2000.

79. Гольдберг, К.А. Курс газовой хроматографии / К.А. Гольдберг, М.С. Вигдергауз. М.: Химия, 1974. 375 с.

80. В. Г. Заикин, А. В. Варламов, А. И. Микая, Н. С. Простаков, Основы масс-спектрометрии органических соединений. — М.: Наука/Интерпериодика, 2001, 286 с.

81. Дж. Чепмен, Практическая органическая масс-спектрометрия. — М.: Мир, 1988, 216 с.

## Приложение

### Список публикаций автора по теме исследования

1. Кутмина С.В., Заболотских В.В., Абдугаффарова К.К., Емелин Я.И. Дорогов М.В., Викарчук А.А. Разработка биосорбционного модуля для очистки нефтесодержащих вод малых автопредприятий // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология. (28-30 июня 2016 года): Доклады Международной конференции «Композит-2016». – Энгельс: Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А., 2016. – 391 с.

2. Емелин Я.И. Получение модифицированных сорбентов на основе природных материалов для очистки воды от фенолов / Емелин Я.И., Заболотских В.В., Бекин В.В., Фирсов В.С., Дорогов М.В., Викарчук А.А. // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология. (28-30 июня 2016 года): Доклады Международной конференции «Композит-2016». – Энгельс: Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А., 2016. – 384 с.