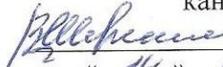


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Химический факультет
Кафедра аналитической химии

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК
Руководитель ООП

канд. хим. наук, доцент

 В. В. Шелковников
« 14 » 06 2018 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

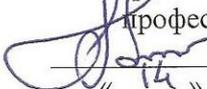
ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ
ТОНКОВОЛОКНИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

по основной образовательной программе подготовки специалистов
специальность

04.05.01–Фундаментальная и прикладная химия

Абрашитова Мария Андреевна

Зав. каф. аналитической химии
профессор, док. хим. наук

 А.И. Мамаев
« 14 » июня 2018 г.

Руководитель ВКР

доцент,

 Л.Н. Скворцова

Автор работы

 студент группы № 08302
М.А. Абрашитова

В соответствии с п. 3.2 «*Регламента размещения текстов выпускных квалификационных работ в электронной библиотеке Научной библиотеки ТГУ*» выпускная квалификационная работа размещается в репозитории с изъятием некоторых разделов, в соответствии с решением правообладателя.

Руководитель ООП



В.В. Шелковников

Томский государственный университет

Химический факультет

Кафедра аналитической химии

«УТВЕРЖДАЮ»

Руководитель ООП, к.х.н., доцент

уч. степень, звание



В.В. Шелковников

подпись

инициалы, фамилия

«25» 01 2018 г.

ЗАДАНИЕ НА ДИПЛОМНУЮ РАБОТУ

студенту Абдрашитовой Марии Андреевне 08302 А группа
фамилия, имя, отчество

1. Тема дипломной работы Исследование кислотно-основных и сорбционных свойств тонковолокнистых полимерных материалов.

2. Цели и задачи исследования

Цель: оценка сорбционной активности тонковолокнистых полимерных материалов к нефтепродуктам, фенолу.

Задачи:

- 1) оценить кислотно-основные свойства и ёмкость ТВПМ;
- 2) исследовать сорбционную способность ТВПМ к нефтепродуктам;
- 3) изучить сорбционную способность ТВПМ к фенолу;
- 4) выявить наиболее эффективные ТВПМ для сбора НП и извлечения фенола из воды.

3. Объекты, методы исследования и оценка достоверности результатов
Тонковолокнистые полимерные материалы на основе ПП, ПЭТФ, ПК; НП, водные растворы фенола. Методы спектрофотометрии, ИК-спектроскопии, ГХ, потенциометрии. Сопоставление результатов, полученных разными методами.

4. Перечень основных этапов работы (сроки выполнения), ожидаемые результаты

1. Литературный обзор (12.02.18-15.05.18 г.). 2. Экспериментальная часть включает в себя изучение кислотно-основных свойств ТВПМ и их сорбционной способности к НП и фенолу (12.02.18-1.05.18 г.). 3. Представление результатов исследования в виде таблиц и графиков. Обсуждение и формулировка выводов. (1.03.18.-15.07.18). Ожидаемые результаты: сорбционная активность ТВПМ к НП и фенолу.

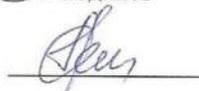
5. Предприятие, организация, по заданию которого выполняется работа

Зав. кафедрой аналитической химии,
д.х.н., профессор



А.И. Мамаев
инициалы, фамилия

Руководитель дипломной работы,
доцент кафедры аналитической химии



Л.Н. Скворцова

должность, место работы

подпись

инициалы, фамилия

Задание принял к исполнению 23 01 2018

дата



М.А. Абдрашитова
инициалы, фамилия

Реферат

В работе проведена оценка сорбционной активности тонковолокнистых материалов к нефтепродуктам, фенолам.

Оценены кислотно-основные свойства и ёмкость ТВПМ методами ИК-спектроскопии и потенциометрического титрования. Исследована сорбционная способность ТВПМ к нефтепродуктам методами спектрофотометрии, гравиметрии и газовой хроматографии. Изучена сорбционная способность ТВПМ к фенолу. В результате выявлены наиболее эффективные ТВПМ для сбора НП и извлечения фенола из воды.

Дипломная работа выполнена на 59 листах печатного текста, включает 10 таблиц, 14 рисунков. При подготовке к дипломной работе использовано 64 источника литературы.

Оглавление

Введение	5
Глава I. Обзор литературы	7
1.1 Характеристика основных нефтепродуктов	7
1.2 Очистка вод от нефти и нефтепродуктов.....	9
1.3 Применение сорбционного метода для очистки вод от нефти и нефтепродуктов...	18
Глава II. Экспериментальная часть.....	24
2.1 Техника безопасности.....	24
2.2 Материалы, исходные реактивы и аппаратура, используемые в работе	25
2.3 Характеристика исследуемых тонковолокнистых полимерных материалов	26
2.4 Характеристика нефтепродукта ГСМ	29
2.5 Приготовление модельного раствора воды, содержащего НП и ГСМ.....	32
2.5.1 Приготовление модельного раствора воды с нефтью	32
2.5.2 Приготовление модельного раствора воды с ГСМ.....	33
2.6 Методики исследования	33
2.6.1 Методика потенциометрического титрования	33
2.6.1.1 Методика изучения кислотно-основных свойств ТВПМ методом потенциометрического титрования в воде.....	33
2.6.1.2 Методика изучения кислотно-основных свойств ТВПМ методом потенциометрического титрования в смешанном растворителе вода-ДМФ.....	34
2.6.2 Методика определения растворимых НП спектрофотометрическим методом....	34
2.6.2.1 Методика оценки времени установления равновесия сорбции растворимых НП волокнистыми полимерными сорбентами	35
2.6.2.2 Методика исследования влияния рН раствора на сорбцию НП.....	35
2.6.2.3 Методика исследования влияния массы ТВПМ на сорбцию НП	36
2.6.3 Методика определения ГСМ в воде гравиметрическим методом	36
2.6.4 Методика изучения сорбции фенола.....	37
Глава III. Обсуждение результатов.....	38
3.1 Кислотно-основные свойства ТВПМ.....	38
3.1.1 Исследование активных центров ТВПМ методом ИК-спектроскопии	38
3.1.2 Определение количества кислотных центров ТВПМ и их рКа в воде	39
3.1.3 Определение количества кислотных центров ТВПМ и их рКа в водно – ДМФ среде	39

3.2 Результаты исследования сорбции растворимых НП тонковолокнистыми полимерными материалами.....	41
3.2.1 Исследование ТВПМ после сорбции НП методом ИК-спектроскопии.....	41
3.2.2 Оценка времени установления равновесия сорбции растворимых НП волокнистыми полимерными сорбентами	42
3.2.3 Влияние pH раствора на сорбцию НП	43
3.2.4 Влияние массы сорбента на сорбцию НП.....	44
3.2.5 Исследование сорбции НП из модельного раствора ТВПМ методом газовой хроматографии	45
3.3 Сорбция ГСМ тонковолокнистыми полимерными материалами.....	49
3.4 Сорбция фенола ТВПМ.....	50
Выводы	52
Список литературы.....	53
Приложения	58

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует острая проблема загрязнения окружающей среды нефтью и нефтепродуктами. Это связано, прежде всего, с развитием нефтяной отрасли. Процессы добычи, транспортировки, переработки и утилизации зачастую сопровождаются выделением вредных веществ в атмосферу и разливами нефтепродуктов. Таким образом, нефть и нефтепродукты попадают в окружающую среду и наносят ей значительный экологический ущерб. Страдают все компоненты экосистемы: почвы, водоёмы, атмосфера, растительный и животный мир. Безопасность жизнедеятельности человека находится под угрозой [1]. Предельные и ароматические углеводороды оказывают токсическое и наркотическое воздействие на организм, поражая сердечно-сосудистую и нервную системы. Углеводороды нефти способны проникать в жировую ткань водных организмов, накапливаясь в ней и затем попадать в продукты питания человека [2]. В нашей стране наибольшему загрязнению нефтью и ее производными подвергаются в основном водоёмы и почвы. Нефть и нефтепродукты (бензин, дизельное топливо, мазут, керосин, масла и т.п.) попадают в водоёмы различными путями: с ливневыми и талыми водами, при авариях на морских и речных нефтеналивных танкерах или трубопроводах, сбросе промышленных сточных вод и т.п. По оценкам специалистов ежегодно в мировой океан попадает примерно 10 млн. т. нефти и нефтепродуктов. Непомерно велико количество отходов нефтепродуктов, скапливающихся на промышленных объектах, которые, соответственно, становятся постоянно действующими источниками вторичного загрязнения. Применение перспективных технологий очистки воды и почвы от НП весьма актуально [3].

Анализ литературных данных показал, что нет универсального метода и средств для очистки поверхности водоёмов, грунта и сточных вод от нефти и нефтепродуктов, так как характеристика местности и водной среды, в конечном счете, будут определять выбор метода очистки, материалов и оборудования [36].

Сорбционный метод очистки сточных вод от нефтепродуктов является наиболее эффективным и экологически приемлемым методом. Преимуществом метода является возможность удаления загрязнений чрезвычайно широкой природы практически до любой остаточной концентрации, отсутствие вторичных загрязнений и управляемость процессом [2].

Удаление нефтепродуктов из воды до значений предельно допустимых концентраций (ПДК) их содержания возможно с применением различных сорбционных материалов. Применение природных материалов в очистке территорий и водоёмов выгодно с

экономической точки зрения, но зачастую такие материалы не обладают необходимыми сорбционными свойствами, а также являются одноразовыми. Использование синтетических волокнистых сорбирующих материалов позволит эффективно впитывать нефтепродукты, удерживая их в своем объеме с последующей регенерацией и возможностью повторного использования [4]. Среди них особую привлекательность имеют тонковолокнистые полимерные материалы (ТВПМ) на основе полипропилена, полиэфира, гетероцепных и других полимеров, которые получают из отходов термопластичных материалов. Они дешевы, доступны, могут быть легко утилизированы и успешно применяются в качестве адсорбентов для очистки воды от тяжелых и токсичных металлов, сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности загрязненных водных бассейнов. В этой связи представляло интерес оценить сорбционные возможности ТВПМ на основе полиэтилентерефталата, поликарбоната и полипропилена после физической активации.

Цель исследования: оценка сорбционной активности тонковолокнистых материалов к нефтепродуктам, фенолам.

Задачи:

- оценить кислотно-основные свойства и ёмкость ТВПМ;
- исследовать сорбционную способность ТВПМ к нефтепродуктам;
- изучить сорбционную способность ТВПМ к фенолу;
- выявить наиболее эффективные ТВПМ для сбора НП и извлечения фенола из

воды.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Характеристика основных нефтепродуктов

Нефтепродукты представляют собой очень сложные смеси, которые в основном содержат алифатические и ароматические углеводороды и гетероциклы[5]. Исторически сложилось, что нефть и ее производные используются на протяжении тысячелетий, такие как нелетучий остаток или асфальт, возможно, использовались для гражданских и декоративных целей. Также признано, что другие производные, такие как летучая фракция нефти, использовалась в том, что называлось греческим огнем, и изначально было изобретено в арабских странах. С научной точки зрения нефть является ресурсом на основе углерода, который изменяется по вязкости и который является чрезвычайно сложной смесью углеводородных соединений, обычно с небольшими количествами азотсодержащих и серосодержащих соединений, а также имеющих меньшее количество кислородсодержащих соединений (обычно производные нафтенной кислоты и производные фенола) и следовые количества металлов. Тяжелое масло является подкатегорией нефти, которая содержит большую долю высококипящих составляющих и гетероатомных соединений. С другой стороны, битумный песок отличается от нефти и тяжелой нефти, поскольку он не может быть восстановлен ни одним из обычных методов. В сыром состоянии нефть, тяжелая нефть, сверхтяжелое масло и битум из смолистого песка имеют минимальное значение, но при их рафинировании они обеспечивают высокоценные продукты, такие как газообразное топливо, жидкое топливо, растворители, смазки, а также различные асфальтовые продукты. Топливо, полученное из нефти, вносит приблизительно от одной трети до половины всего мирового энергоснабжения и используется не только для транспортных топлив (бензин, дизельное топливо, авиационное топливо), а также для обогрева зданий. Нефтяные продукты имеют широкий спектр применений, которые варьируются от газообразного и жидкого топлива до почти твердых смазочных материалов для промышленной техники. Кроме того, асфальт является продуктом для дорожных покрытий, кровельных материалов и различной гидроизоляции. Нефть встречается под землей, при различных давлениях в зависимости от глубины. Из-за давления она содержит значительный природный газ в растворе. Что касается нефтяного происхождения, то нефть получается из остатков водных растений и животных, которые жили и умерли сотни миллионов лет назад. Цветочные и фаунистические остатки смешиваются с грязью и песком в слоистых отложениях, которые в течение тысячелетий

были геологически трансформированы в осадочные камни. В то же время органическое вещество разлагалось и в конечном итоге образовывало нефть [6].

В различных источниках нефтепродукты и их производные классифицируют по разному. В работе [7] нефтепродукты подразделяются на следующие основные группы: топлива, нефтяные масла, нефтяные растворители и осветительные керосины, твердые углеводороды, битумы нефтяные, прочие НП. К топливам относят углеводородные газы, бензины, топливо для воздушно-реактивных двигателей, дизельные топлива, котельные топлива и др. Нефтяные масла – тяжелые дистиллятные и остаточные фракции нефти, подвергнутые специальной очистке. Подразделяются на смазочные масла и масла спецназначения: электроизоляционные трансформаторные, конденсаторные, кабельные; для гидравлических систем; для технологических целей – закалочные и поглотительные жидкости, смягчители и т.п.; для фармакопии и парфюмерии (белые масла). В качестве растворителей используют узкие бензиновые и керосиновые фракции, полученные прямой перегонкой нефти. К твердым углеводородам относят парафин, церезин, озокерит и их смеси с маслами. Битумы представляют собой твердые или вязкие жидкие вещества, получаемые из остаточных продуктов нефтепереработки, в частности, из остатков после перегонки смолистых нефтей, из гудронов и др. Прочие НП включают кокс нефтяной, пластичные смазки, углерод технический, получаемые при пиролизе или каталитическом реформинге ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы и др.). Обычно различают светлые и темные НП. К первым относят авиа- и автобензины, бензины-растворители, авиакеросин, осветительные керосины, дизельные топлива, к последним – мазут, а также получаемые в результате его перегонки дистиллятные масла и гудрон.

Согласно [2], к нефтепродуктам обычно относят различные углеводородные фракции, получаемые из нефтей. Но в более широком смысле понятие «нефтепродукты» принято трактовать в двух значениях – техническом и аналитическом. В техническом значении – это товарные сырые нефти, прошедшие первичную подготовку на промысле, и продукты переработки нефти, используемые в различных видах хозяйственной деятельности. К продуктам переработки нефти относят авиационные и автомобильные бензины; реактивные, тракторные, осветительные керосины; дизельные и котельные топлива, а также мазуты, растворители, смазочные масла, гудроны, нефтяные битумы, парафин, нефтяной кокс, присадки. В аналитическом понимании к нефтепродуктам относят неполярные и малополярные соединения, растворимые в гексане. Под аналитическое определение попадают практически все топлива, растворители и смазочные масла, кроме тяжелых смол и асфальтенов нефтей и битумов.

Основные товарные виды жидких нефтепродуктов – это углеводородные фракции, получаемые из нефти в процессе перегонки и вторичной переработки: бензины (C_4 – C_{16} , $T_{кип.} = 40$ – $200^\circ C$), керосины (C_{12} – C_{16} , $T_{кип.} = 200$ – $300^\circ C$), дизельные топлива (C_{16} – C_{20} , $T_{кип.} = 300$ – $400^\circ C$), котельные топлива, масла разнообразного назначения, мазуты. Основные компоненты этих нефтепродуктов – углеводороды. Наряду с углеводородами в нефтепродуктах, как и в нефтях, содержатся соединения с атомами S, N и O. Помимо этого, постоянными компонентами товарных нефтепродуктов являются различные добавки, улучшающие их эксплуатационные свойства (антидетонаторы, антиокислители, ингибиторы коррозии и др.), обычно вводимые в долях процента.

1.2 Очистка вод от нефти и нефтепродуктов

В настоящее время существуют различные методы, позволяющие эффективно бороться с загрязнениями окружающей среды нефтью и нефтепродуктами. К стандартным методам относят: механический, химический, физический, физико-химический, микробиологический. Кроме того, для решения данной проблемы разрабатываются новые методы и технологии. К ним можно отнести биосорбционный метод, озонирование воды, очистка с помощью магнитов, чистка флотационно-кавитационным методом, очистка с помощью магнитных наночастиц, биологическая очистка и др. Химический метод позволяет добиться очистки воды от нефтепродуктов до 95%. Такой показатель достигается при добавлении в воду вступающих в реакцию с нефтью различных реагентов. Недостатком данного способа является возможность накопления нефтепродуктов на дне водоёма, что приводит к вторичному загрязнению водной среды. Для очистки от вторичных загрязнений используют различные адсорбенты [13–15], которые позволяют провести очистку воды до 98 % [12].

Все *химические методы* очистки [1] от нефтяного загрязнения базируются на процессах химического окисления. При этом чаще всего окисление может быть осуществлено с применением озона или хлора. Озон обладает высокой окислительной способностью и при нормальной температуре разрушает многие органические вещества, находящиеся в воде. С помощью озонирования можно достичь степени очистки однокомпонентных сточных вод от нефтепродуктов до $0,05 \text{ мг/дм}^3$ и ниже. Для интенсификации процесса озонирования используют катализаторы и ультрафиолетовое (УФ) облучение.

Степень очистки озонированием нефтесодержащих сточных вод, имеющих многокомпонентный состав, может колебаться в пределах 50–75%. При этом в озонируемой

воде остаются промежуточные продукты окисления углеводородов (эпоксиды, пероксиды и т.п.), не поддающиеся дальнейшему разрушению и являющиеся еще более опасными, чем исходные вещества. Очистка вод от углеводородов таким способом является энергоемким и дорогим процессом.

Для удаления плавающей нефти перспективной является *экстракционная очистка воды* от нефтепродуктов. Для этого применяют гидрофобные экстрагенты – нерастворимые в воде определенные или смешанные фракции нефти, обладающие плотностью меньше, чем у воды. При прохождении через верхний органический слой нефтепродукты, находящиеся в воде, из-за ограниченной растворимости углеводородов, задерживаются в верхнем, органическом слое. Преимуществами экстракционного метода являются возможность извлечения углеводородов (например, бензины) и их дальнейшее использование, дешевизна установок, высокая степень очистки – до 2–3 мг/дм³ [1].

В обзоре авторов[7] приведены основные методы очистки вод от нефти и нефтепродуктов. Подчеркивается, что для полного восстановления загрязненного нефтью водоема необходима максимальная очистка воды от нефти и в этой связи актуальным является поиск эффективных способов очистки. Для сбора и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов применяют множество способов, выбор которых зависит от объема разлившейся нефти, погодных условий, толщины нефтяной пленки, вида водного объекта, глубины акватория. Для удаления нефтяной пленки с поверхности воды используют следующие способы: *механические, термические, физико-химические и биотехнологические*. В таблице 1 представлена сравнительная характеристика используемых методов очистки воды от нефти и нефтепродуктов с точки зрения экономических, экологических и технологических показателей. Существующие методы очистки по своим характерным свойствам имеют как преимущества, так и недостатки. Например, *механический* метод очистки заключается в сборе разлившейся нефти с поверхности воды специализированными устройствами, такими как скиммеры, нефтеловушки, корабли-нефтесборщики и др. Механической очисткой можно удалить до 75 % нерастворимых нефтепродуктов, поэтому данный метод не считается эффективным, так как нефть разливается тонким слоем. При ее сборе неминуемо захватывается и вода. К тому же на эффективность очистки данным методом влияют различные факторы, такие как высота волн, температура воды, место разлива и глубина акватория. Авторами работы [1] механический метод очистки описывается как, наиболее простой метод борьбы с нефтяными загрязнениями воды. Эффективность данного метода невысока. В ряде случаев, когда наибольший вклад в нефтяное загрязнение вносит плавающая нефть и/или нефтешламы, степень очистки достигает 90–95%. В случае, когда основная масса загрязнителя состоит из растворенной и эмульгированной нефти

применение данного метода очистки нецелесообразно. В работе[1]также подробно описаны специализированные устройства по сбору нефти с поверхности воды, в частности, песколовки, которые применяют для задержания крупнодисперсных нефтепродуктов, и которые оборудуются устройствами для сбора всплывающей нефти и удаления выпавшего осадка. Эффективность задержания нефтепродуктов составляет до 75%.Нефтеловушки предназначены для удаления основной части нефтепродуктов, эффект очистки 90–95%.

В последнее время для очистки нефтесодержащих сточных вод широкое применение находят полочные (тонкослойные) нефтеловушки, в которых рабочий объем разделен наклонными пластинами на отдельные зоны отстаивания, что обеспечивает тонкослойное отстаивание (рисунок 1.2). Применение тонкослойных нефтеловушек позволяет отказаться от отстойников дополнительного отстаивания, т.к. концентрация нефтепродуктов в очищенной воде, подаваемой на физико-химическую очистку, составляет 40–50 мг/дм³.

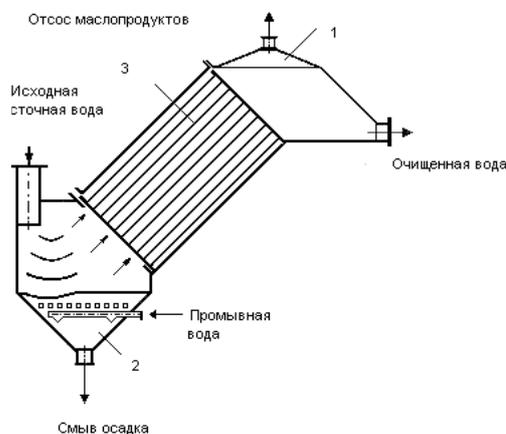


Рисунок 1.2 – Схема тонкослойного отстойника-нефтеловушки: 1 – корпус; 2 – осадкоуплотнитель; 3 - наклонные пластины

Эмульгированные и тонкодиспергированные нефтепродукты, оставшиеся в сточной воде, например, после отстаивания, выделяют *фильтрованием*. Наибольшее распространение для очистки нефтесодержащих вод получила фильтрующая среда (загрузка) из кварцевого песка и антрацитовой крошки. В последние годы изучаются загрузки из керамзита и полимерных синтетических материалов. В большинстве случаев механическая очистка служит первой ступенью очистки сточных вод[1].

Таблица 1–Сравнительная характеристика используемых методов очистки воды от нефти и нефтепродуктов [7].

Параметр	Метод очистки воды от нефти и нефтепродуктов			
	Термический	Механический	Физико-химический	Биотехнологический
Экономические характеристики				
Капитальные затраты	Низкие	Высокие	Средние	Низкие
Эксплуатационные затраты	Низкие	Высокие	Средние	Низкие
Технологические характеристики				
Сложность осуществления метода	Простой	Сложный	Простой	Простой
Продолжительность	Быстро	Медленно	Зависит от используемого реагента	Медленно
Универсальность	Да	Да	Нет(температурные условия)	Нет (температура, pH и др.)
Эффективность	Средняя	Средняя	Высокая	Высокая
Экологические характеристики				
Воздействие на окружающую среду (воздух, вода, почва)	Да (образование канцерогенов в результате неполного сгорания ННП)	Да (остаточная тонкая пленка ННП на поверхности воды)	Да (диспергенты: токсичность)	Да (возможно вторичное микробное загрязнение)

Термический метод основан на выжигании слоя нефти. Данный метод применяется непосредственно после загрязнения, до образования эмульсий с водой при достаточной толщине слоя нефтяной пленки. Термический метод, как правило, применяется в сочетании с другими методами ликвидации разлива .

Физико-химические методы применяются для того, чтобы повысить эффективность механического сбора нефти, применяя при этом химические детергенты и различные сорбционные материалы. Но детергенты имеют свои недостатки в применении, так как они токсичны и их использование практически повсеместно запрещено. Сорбенты тоже имеют негативные последствия: а) консервация нефти в сорбенте; б) отрицательное воздействие сорбентов, так как их основа загрязняет окружающую среду. В работе [1] рассматривается три физико-химических метода очистки – это коагуляционный, флотационный и сорбционный.

Коагуляционный метод основан на процессе укрупнения эмульгированных частиц в результате их взаимодействия и объединения в агрегаты. При очистке сточных вод от нефти и нефтепродуктов наибольшее практическое применение нашла химическая коагуляция. Она происходит под влиянием химических реагентов-коагулянтов. Коагулянты в воде образуют хлопья гидроксидов металлов, которые быстро оседают под действием силы тяжести. В качестве основных коагулянтов преимущественно применяются соли алюминия и железа.

Электрокоагуляция позволяет глубже очищать воду и снизить использование химических веществ и предотвратить возможность загрязнения очищаемой воды коагулянтами. Коагуляционный метод в промышленных масштабах применяется редко, в основном его используют в сочетании с флокулянтами и другими вспомогательными веществами. Коагуляционные установки позволяют очистить воду до остаточного содержания углеводородов в воде 15–20 мг/дм³[7]. К преимуществам данного метода следует отнести хорошую степень очистки от эмульгированной нефти и малое количество применяемых химических веществ.

Флотационный метод является наиболее часто применяемым методом очистки воды от нефти и нефтепродуктов. При флотационной очистке стоков потоки жидкости и воздуха движутся в одном направлении, что способствует агрегированию частицы с воздухом. С целью увеличения степени притяжения между пузырьками воздуха и эмульгированными нефтепродуктами часто используют различные добавки ПАВ, постепенно удаляют из стоков флотошлам, который является смесью ПАВ с нефтепродуктами. При флотационной очистке воды остаточная концентрация нефти достигает 5–9 мг/дм³ [7]. Флотационные установки являются не только дорогостоящими, но и загрязняют воду флотошлами и ПАВ. Неизбежное образование флотошлавов рождает новую, отдельную экологическую проблему.

Еще одной разновидностью физико-химических методов является *адсорбция*. Она весьма эффективна и при многоступенчатой организации процесса способна обеспечить очистку до любого требуемого уровня. В качестве сорбентов используются как природные на растительной и минеральной основе (хлопок, торф, торфяной мох, опилки, солома, глина и др.), так и искусственные и синтетические материалы на основе вискозы, гидратцеллюлозы, синтетических волокон, термопластических материалов, пенополиуретана и др.[33].

Сорбционный метод применяется для глубокой очистки воды от тонкоэмульгированных и растворенных нефтепродуктов. Преимуществами метода являются возможность сорбции веществ многокомпонентных смесей, высокая эффективность очистки, особенно слабоконцентрированных сточных вод [1].

В работе [9] авторы предлагают использовать сочетание различных физико-химических методов с применением природного сорбента, а именно бентонитовую глину, вводимую во флотацию совместно с воздухом. Способ включает коагуляцию, сорбцию и флотацию в водной дисперсии воздуха в присутствии гидрофобизированного адсорбента в виде твердых частиц бентонитовой глины. К бентонитам относят тонкодисперсные высокопластичные глины, основную роль в составе которых играет монтмориллонит. Способность монтмориллонита приобретать определенную степень дисперсности и склонность к принудительному диспергированию под действием внешних нагрузок позволяет представить глины как твердотельную матрицу с высокой возможностью модификации [9].

Большинство применяемых на практике технологий механической и физико-химической очистки воды и почвы от нефтепродуктов многостадийны, трудоемки и связаны с большими материальными затратами. В настоящее время во многих странах наиболее приоритетными являются биотехнологические методы. Среди всех известных технологий очистки особое значение имеют микробиологические способы. Нефтяные месторождения являются местом естественного обитания аборигенных микроорганизмов, для которых нефть является питательной средой. Использовать эти природные сообщества для борьбы с загрязнениями природных объектов в местах добычи и переработки нефти является эффективным и перспективным. Учитывая это, предложен способ очистки водной поверхности и прибрежной зоны от нефтяного загрязнения с использованием бактерий *Phyllobacterium myrsinacearum* штамм DKS-1, и кроме того, разработана технология получения биопрепарата на основе этого штамма [3].

Биотехнологические методы основаны на использовании специальных биопрепаратов, в состав которых входят углеводородокисляющие микроорганизмы. Применение данного метода способствует росту численности и активности микроорганизмов. После нанесения углеводородокисляющих микроорганизмов на очищаемую водную поверхность происходит их прикрепление к нефтяной пленке и протекание процесса биodeградации углеводородов до полного их исчезновения. Для осуществления эффективной очистки данные методы применяются в совокупности с другими. Для интенсификации очистки воды от НП используются биотехнологические методы, основанные на использовании углеводородокисляющих микроорганизмов (УВОМ), которые могут быть применены в виде суспензии клеток УВОМ, биопрепаратов, а также биосорбентов. Применение биопрепаратов для очистки нефтяных загрязнений также имеет определенные недостатки. Основными недостатками являются: низкая адаптируемость искусственно культивированных микроорганизмов в естественных условиях; необходимость

периодически добавлять препарат для более эффективной деструкции углеводов нефти. К основным преимуществам использования биосорбента можно отнести: 1) Возможность более длительной эксплуатации свойств клеток в иммобилизованном состоянии по сравнению с однократным использованием свободных культур. 2) В небольшом количестве носителя можно сконцентрировать большое количество микроорганизмов. 3) Устойчивость клеток к действию различных неблагоприятных внешних факторов (температура, кислотность, концентрация токсических веществ и др.). 4) Способность биосорбента при внесении в загрязненную нефтепродуктами природную воду увеличивать численность углеводородокисляющих микроорганизмов, так как они используют в качестве питания углеводороды нефти. Среди недостатков использования биосорбентов – влияние условий окружающей природной среды (температуры, pH и др.) на эффективность очистки воды [7].

В результате исследований авторов [10] показано, что методы биологической очистки являются наиболее универсальными для очистки сточных вод от органических загрязнений. Биохимическая очистка производственных сточных вод осуществляется в аэрофилтрах (биофилтры), аэротенках и биологических прудах. Этот способ может быть оценен как самый эффективный по степени очистки вод от нефти. Однако следует учитывать, что из-за структурных особенностей, процессы биокисления углеводов протекают медленно. С другой стороны, учитывая природные условия России и необходимость поддержания температуры воды выше 18–20 °С в биопрудах, занимающих большие площади, становится очевидным, что эксплуатация биологических очистных сооружений сопряжена с большими материальными и финансовыми затратами.

К недостаткам биохимического метода следует также отнести необходимость строгого соблюдения технологического режима очистки, токсическое действие на микроорганизмы некоторых органических соединений, необходимость разбавления сточных вод в случае высокой концентрации примесей. Также сложности вызывает дальнейшая утилизация отработанного активного ила.

В работе [11] сообщается о том, что в НИИ ВОДГЕО разработан *биосорбционный метод* глубокой очистки сточных вод. Метод основан на адсорбции загрязнений из воды активированным углем, биомодификации резистентных загрязнений в микропористой структуре сорбента в биоразлагаемую форму с последующим их окислением биопленкой на поверхности сорбента.

Авторы работы [17] отмечают, что биосорбционный метод очистки сточных вод эффективен для удаления биоразлагаемых и биорезистентных загрязняющих веществ (нефтепродукты, хлорорганические и фосфорорганические соединения, соединения азота

идр.), что не достигается традиционными методами биологической очистки и отдельно мембранными методами.

Перспективно создание гибридных *биосорбционно-мембранных технологий*, максимально использующих достоинства биотехнологических методов и мембранного фильтрования и исключающих их недостатки [17, 18]. В работе [19] авторы предлагают использовать микрофильтрационные мембраны в сочетании с биосорбционными методами, что обеспечивает: полное удержание микроорганизмов в биореакторах, эффективное отделение биомассы от очищенной воды, исключая ступени отстаивания и фильтрования в схемах обработки природных и сточных вод, эффективное удержание в биосорбционном реакторе порошкообразного сорбента, обеззараживание и дезинфекцию очищенной воды. Биомембранные технологии позволяют увеличить производительность сооружений очистки сточных вод в 1,5–4 раза. При этом затраты на регенерацию сорбента отсутствуют, что обусловлено протеканием биологической регенерации угля микроорганизмами, иммобилизованными на его поверхности [11].

В работе [20] уточняется, что недостатком биомембранных технологий является снижение производительности мембранных сепараторов вследствие биологического обрастания поверхности мембран. Авторы [16] предлагают очищать загрязненные воды капельными и высоконагруженными биофильтрами. В данной работе отмечаются некоторые недостатки методов очистки: невозможность утилизации компонентов; громоздкость оборудования; необходимость в ряде случаев доочистки сточных вод до требуемых нормативов. К достоинствам метода авторы данной работы относят то, что биофильтры особенно эффективно используются для очистки от механических примесей. Для более эффективной очистки от нефтепродуктов на предварительной стадии предлагается использовать в комплексе с биофильтром нефтеловушки, песколовки для повышения сроков работы биофильтра без регенерации загрузочного материала. Отмечается также целесообразность применения меньшего размера фракций гранитного щебня, но при этом отмечается, что это вызовет снижение производительности биофильтра. Также в данной работе подчеркивается экономическая выгода в применении биофильтров для очистки нефтесодержащей воды.

Авторами работы [21] для очистки поверхности водотока от нефтепродуктов и органических загрязнителей предлагается адсорбент на основе искусственно гидрофобизированного вспученного перлита. Такой адсорбент может достигать 100% -ую очистку вод, но только при условии что отсутствуют другие реагенты и не происходит вредных выделений в ОС.

Предложена [22] технология *фильтрационно-адсорбционной очистки* воды от нефтепродуктов с применением промасленного минерального базальтового волокна. Эффективность такой очистки воды от НП данным способом достигает 99,2 %. При выборе средств ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов и их последствий все большее предпочтение отдается биоадсорбентам, способным как поглощать нефть и нефтепродукты, так и биоразлагать их. Авторами [23] предложена адсорбционно-биологическая технология на основе торфяного сфагнового мха, которая требует наименьших финансовых затрат (нет необходимости в применении вспомогательного оборудования, в сложной утилизации отработанного материала, низкая трудоемкость). Сфагнум широко распространен в природе, обладает высокой способностью к поглощению не только влаги, но и нефтепродуктов. Мох исключает такие процессы как десорбция и вероятность вторичных загрязнений уменьшается [3]. Данный биоадсорбент может впитывать и летучие пары, благодаря чему снижается взрыво-, пожароопасность на месте разлива нефти.

В работе [25] авторы нашли применение высших водных растений для очистки сточных вод от нефтепродуктов. Этот метод называется фиторемидиация. Очистителями воды являются высшие водные растения рода рясковые. Они могут в больших количествах накапливать токсичные тяжелые металлы, органические соединения, гербициды и углеводороды [3].

Одним из перспективных направлений очистки сточных вод от нефтепродуктов в настоящее время является разработка методов детоксикации и утилизации вредных веществ с использованием электромагнитных полей. Результаты исследований по безреагентному способу очистки сточных вод от нефтепродуктов в электромагнитном аппарате показали, что эффективность очистки зависят не только от времени обработки, но и толщины магнитного фильтра [26].

Быстрые темпы развития нашего общества требуют все новых и новых технологий. Всегда нужно чем-то жертвовать и в нашем случае страдает экология, поэтому разрабатываются новые менее затратные, но при этом эффективные методы очистки и доочистки вод с применением электрохимических, мембранных и адсорбционных процессов. Так, в статье [29] инновационные технологические решения заключаются в совмещении в одном электрохимическом аппарате процессов электролиза, электрофлотации, коагуляции, флокуляции, разделения жидкой и твердой фаз, сбора и удаления пенного продукта.

В работе же [30] специалистами Технопарка РХТУ им. Д.И. Менделеева разработан ряд локальных очистных сооружений на базе электрофлотационных модулей, которые позволяют осуществлять очистку от нефтепродуктов. Работа локальных очистных

сооружений основана на современных методах: электролизе, флотации, ионном обмене, мембранном концентрировании. Данная технология может быть использована в сборочных, модульных и блочно-модульных установках. Разработаны различные модификации модульных установок в зависимости от состава сточных вод и климатических условий.

Специально для очистки вод от нефти и ее производных созданы различные фильтры, центрифуги и сепараторы. Ведущие в области фильтровальной техники российские и зарубежные фирмы разработали, запатентовали и выпускают фильтры очистители новых конструкций, отличающиеся улучшенными характеристиками [31]. Удобны в эксплуатации фильтры для очистки сточных вод химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности от взвесей, тяжелых металлов, радиоактивных изотопов. Предложенный фильтр-сепаратор для очистки производственных сточных вод от взвешенных твердых частиц и нефтепродуктов отличается надежностью работы и удобством эксплуатации [32].

Таким образом, в настоящее время существует многообразие методов для очистки вод различного происхождения от нефти и НП. Современные очистные технологии предполагают комплексное использование нескольких методов. Причём, для глубокой очистки воды наиболее эффективен сорбционный метод, который часто совмещают с механическими методами очистки.

1.3 Применение сорбционного метода для очистки вод от нефти и нефтепродуктов

Сорбционное поглощение – один из наиболее эффективных способов глубокой очистки сточных вод от нефти и НП. Часто его применяют для глубокой очистки сточных вод совместно с биологической очисткой [34]. Согласно [38], эффективность сорбционного метода обусловлена, прежде всего тем, что сорбенты могут удалять из очищаемой воды различные органические вещества, в том числе и биологически жесткие, которые невозможно удалить из воды другими методами. К преимуществам сорбционного метода также относится способность сорбентов глубоко очищать воду до практически нулевых остаточных концентраций загрязняющих веществ. Сорбенты могут удалять загрязняющие вещества из воды при любых концентрациях, в том числе и весьма малых.

В настоящее время существует множество видов различных сорбентов. У каждого из них имеются свои достоинства и недостатки. Условно все сорбенты разделяются на искусственные, синтетические и природные.

В работе [6] показано, что хорошими сорбционными свойствами обладают многие природные материалы, такие как цеолиты, сапропели, торфы и т.д. Стоимость природных

сорбентов в десятки раз ниже, чем искусственных, поэтому часто их не регенерируют. Наиболее перспективным направлением является производство сорбентов на основе растительных остатков и отходов производства. В качестве примера можно привести древесные опилки, камышовая сечка, кора осины, шелуха гречихи, шелуха подсолнечника, отходы производства оливкового масла и др.

Основной проблемой, связанной с использованием природных материалов в качестве сорбентов является недостаточно выраженные сорбционные свойства этих материалов [39]. Решение данной проблемы лежит в модификации природных материалов, вследствие чего, улучшаются их сорбционные свойства и, следовательно, эффективность их использования.

В работе [40] исследована сорбционная способность природных неорганических сорбентов, к которым относятся глины различных видов, диатомитовые породы (главным образом рыхлый диатомит – кизельгур), песок, цеолиты, туфы, пемза и т.п. для очистки вод от НП. Однако с экологической точки зрения применение этого вида сорбентов для ликвидации нефтяных загрязнений в результате разливов нефти оказалось неэффективно. Причиной тому является оседание сорбентов, поглотивших нефтепродукты, на дно водных объектов и накапливание их там. Таким образом, создаётся угроза вторичного загрязнения, и проблема остаётся не решённой.

В работе [41] представлен сорбент для сбора нефти, который производится на основе вермикулита – природного минерала, образующегося в результате выветривания магнезиально-железистых слюд. Авторами работы [42] показано, что в качестве сорбентов для сбора НП можно использовать хлопок, торф, торфяной мох, опилки, древесные стружки, древесную муку, пенку, солому, шелуху гречиху, шелуху подсолнечника, а также растительные отходы различных производств. Наиболее широкое применение нашли древесные опилки, шерсть, торф, а также бурые угли.

Весьма перспективно применение адсорбента марки С-10 для очистки воды от нефтепродуктов и сложных органических соединений [27]. Адсорбент С-10 получают специальной термической обработкой природных алюмосиликатов – опок. Опоку размалывают и отсеивают частицы размером 5–10 мм, затем их нагревают в токе горячего воздуха (400–450°C) в цементной печи, используя газовый факел. Полученную массу помещают в воду. В результате получают высокопористый адсорбент, обладающий удельной поверхностью до 200 м²/г и повышенной прочностью.

В работе [28] перспективным и дешевым адсорбентом для решения задач, связанных с огромными масштабами нефтяных загрязнений являются оксигидраты Fe(III). Исходным сырьем для получения такого типа адсорбентов может быть минеральный осадок, образующийся в процессе очистки артезианской воды.

Авторами[43] показано, что очистка поверхности воды от загрязнений нефтью и НП возможна с помощью хлопкосодержащего сорбента (для его получения используют хлопковые отходы прядильного производства), сформированного в маты, на внешнюю сторону которых напыляют тонкий слой машинного или трансформаторного масла. А в работе[44] сообщается о том, что на основе одного из отходов хлопкоперерабатывающих предприятий разработан сорбент СИНТАПЭКС, близкий по своим характеристикам к ватину и синтепону, но более дешевый.

В работе [45] авторы сообщают об эффективных сорбентах для сорбционной очистки воды от органических загрязнителей, к которым относятся активные угли из-за их высокоразвитой поверхности, имеющей большое сродство к органическим веществам [10]. Для получения активных углей используются практически любые материалы, содержащие углерод. Исходным сырьём могут служить: древесина, уголь, отходы различных отраслей промышленности, полимеры. Гранулированные угли по отношению к НП и углеводородам обладают высокой сорбционной ёмкостью, около 60–200 мг/г. Данный факт позволяет их использование для доочистки нефтесодержащих сточных вод.

Одним из лучших природных сорбентов, сопоставимых по своей нефтеемкости с модифицированным торфом, является шерсть[46]. Один кг шерсти может поглотить до 8–10 кг нефти, при этом природная упругость шерсти позволяет отжать большую часть легких нефтяных фракций. К сожалению, после нескольких таких отжимов шерсть насыщается битумом и становится непригодной для дальнейшего использования. Высокая цена шерсти, недостаточное ее количество и строгие требования к хранению (шерсть привлекает грызунов, насекомых, претерпевает биохимические превращения) не позволяют считать ее сколько-нибудь перспективным сорбентом. Помимо шерсти эффективным сорбентом нефтепродуктов являются отходы производства льна, которые в настоящее время в основном сжигают.

В статье [39] говорится о том, что высокой нефтеемкостью обладают древесные опилки. Недостатком, препятствующим широкому их применению для борьбы с нефтяными загрязнениями, является высокая влагоёмкость. Эту проблему можно решить путём обработки (пропитки) их различными водоотталкивающими составами, например жирными кислотами. Подобным образом обстоят дела и с торфом, который по своей потенциальной сорбционной способности превосходит шерсть и опилки. Сорбенты, полученные с помощью сапропеля, природного органического материала, также представляют интерес в качестве нефтяных сорбентов. Их получение и использование является перспективным направлением. Причиной того являются их высокая гидрофобность, позволяющая держаться сорбенту на

водной поверхности в течение не менее 72 часов как до поглощения им нефти, так и после; а также экологическая безопасность.

Перспективным сорбентом также является сорбент на основе валяльно-войлочного производства[47], так называемый «кноп» – шерстяная пыль, образующаяся при шероховке валяльно-войлочных изделий. Сорбент позволяет эффективно бороться с нефтяными загрязнениями. Применение данного материала является экономически целесообразным.

Новейшей разработкой в области сорбционной очистки от нефтяных загрязнений является сорбент на основе отходов производства оливкового масла[48]. По своим экономическим характеристикам (себестоимость и затраты при ликвидации нефтяных загрязнений) сорбент не уступает, а в некоторых случаях превосходит имеющиеся аналоги. Себестоимость сорбента оценивается в \$ 0,75 за кг.

Авторам [24] интересна возможность применения терморасширенного графита в качестве адсорбента нефти. Он хорош тем, что имеет наибольшую адсорбционную емкость по сравнению с другими сорбентами и расход его намного меньше.

В работе [49] показано, что на основе природных сорбентов(перлиты, вермикулит, цеолиты, алеврит, кремнезем, силикаты, вулканические шлаки) можно создавать активные искусственные адсорбционные материалы.

Широкое применение находят синтетические сорбенты. Среди них высокой активностью характеризуются синтетические материалы, например пенополиуретан, который поглощает нефть и НП в количестве, в 20 раз превышающем собственную массу. Такой пенопласт может поглотить с поверхности воды слой нефти толщиной до 10 мм и снизить содержание нефти в воде с 4000–6000 до 10–14 мг/л. Но у этих сорбентов существует недостаток, они не обладают высокой способностью удержать нефтепродукт, что ведет к их десорбции и необходимости повторения операции сорбции.

В работе [39] авторы отмечают, что эффективными синтетическими материалами являются полипропиленовые волокна, которые форму в нетканые рулонные материалы разной толщины. Кроме того, используют полиуретан в губчатом или гранулированном виде, формованный полиэтилен с полимерными наполнителями и другие виды пластиков.

В последнее время все большей популярностью пользуются сорбенты на основе волокнистых материалов. Волокнистые материалы (ВМ) высокоэффективны при ликвидации аварийных разливов нефти и НП для сбора последних с поверхности воды. Наиболее перспективно использование различных ВМ (гидрофобизированных) в виде матов, многослойных блоков и т.п. [43,44,50–54]. Преимущество таких сорбентов в том, что их можно использовать не единожды, а регенерировать их сразу механическим отжимом, острым паром, обрабатывать растворителем и т.д.

Для таких сорбентов чаще всего используют природные ВМ. Основа может быть как растительной, например лен, пенька и хлопок, так и минеральной, например асбест. В работе[55] изучены сорбенты, представляющие собой волокнистые целлюлозные материалы в виде технической ваты или отходов текстильного производства (массовая доля 93–97 %), обработанные окисленным атактическим полипропиленом (ОАПП) (3–7 мас. %). В работе[56], предлагается обработка волокнистых целлюлозных материалов блоксополимером бутадиена и 10–50 % стирола (2–10 мас. %). Достоинством такого материала является большая сорбционная емкость по нефти (около 30 г/г), а также длительное использование в течение большого числа циклов. Но есть недостаток: при хранении и эксплуатации волокнистые целлюлозные материалы, как правило, находятся в фильтрах, в которых может произойти микробиологическое разложение.

В работах [57,58] предложен сорбент, в состав которого входят волокнистый носитель (массовая доля 93.0–99.5 %), активное органическое вещество (0.4–5.0 мас.%) и гидрофобный компонент, в частности полибутадиен (массовая доля 0.1–2.0 %). Активное органическое вещество – это смесь фракций алкилкарбоновых соединений C₁₀–C₁₆, C₁₇–C₂₀, C₂₀–C₂₅ в соотношении 1:3:3. Как многие сорбенты этот тоже имеет некоторые недостатки, в частности, невысокую емкость и необходимость для синтеза достаточно затратных расходных реагентов, такие как алкилкарбоновые кислоты.

Авторами исследования[59] предложен сорбент, который получают модификацией природных целлюлозных волокнистых материалов 1,2-полидиенами на основе мономеров с числом углеродных атомов в цепи 4–5, взятыми в количестве 0.5–1.0 мас. %. Этот материал имеет ряд преимуществ, таких как высокая сорбционная емкость, гидрофобность и плавучесть. В дополнение ко всему допускает около 10 циклов регенерации.

Большие надежды в последнее время возлагаются на синтетические волокнистые сорбенты на основе термопластических материалов. В работе[60] представлен материал на основе термопластического полимера, хаотически расположенные волокна которого имеют диаметр 5–20 мкм и плотность 0.01–0.20 г/см³. Впитывание и удерживание жидкостей в нем происходит за счет капилляров, образованных волокнами, скрученными в клубочки и жгуты, причем содержание таких капилляров в материале достигает 60 %. В качестве эффективного сорбента для сорбции нефти и НП авторами исследования [62] предложен материал, представляющий собой нетканное полотно из скрепленных между собой гидрофобных полиолефиновых волокон. Авторами работы[61] для повышения селективности волокнистых сорбентов к нефти и НП, полученный из нетканного волокна материал пропитывают смесью фракций алкилкарбоновых кислот от C₉ до C₂₇ и алифатическими эфирами алкилкарбоновых

кислот, армируют элементами из полиэтиленовых нитей в эпоксидной смоле или из термоволокон в термопластичных полимерах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из обзора литературных данных следует, что для очистки воды от нефти и нефтепродуктов в настоящее время используются как стандартные методы: механический, химический, физический, физико-химический, микробиологический, так и современные эффективные технологии, в частности, биосорбционные, каталитическое озонирование, флотационно-кавитационный метод, очистка с помощью магнитных наночастиц.

Для глубокой очистки воды от тонкоэмульгированных и растворенных нефтепродуктов наиболее эффективен сорбционный метод, который чаще всего сочетают с механической фильтрацией мелкодисперсных частиц. Многоступенчатая организация процесса способна обеспечить очистку до любого требуемого уровня. Обнаружено, что в качестве сорбентов широко используют природные материалы на растительной и минеральной основе (хлопок, торф, торфяной мох, опилки, солома, глина и др.) и синтетические материалы на основе вискозы, гидратцеллюлозы, синтетических волокон, термопластических материалов и др.

Основными недостатками природных сорбентов являются недостаточно выраженные сорбционные свойства и возможность вторичного загрязнения вод вследствие оседания поглотивших НП сорбентов на дно водоёмов.

Перспективными в настоящее время являются волокнистые сорбенты из термопластичных материалов. Наиболее изученными являются полипропиленовые волокна. Эти сорбенты уже нашли применение прежде всего в странах с высокоразвитой нефтехимической промышленностью (США, страны ЕЭС, Япония). Преимуществом таких сорбентов является их высокая гидрофобность, позволяющая держаться сорбенту на водной поверхности и лёгкость регенерирования механическим отжимом или обработкой растворителем. Однако сорбенты на основе других термопластичных материалов, в частности, полиэтилентерефталата, поликарбоната в литературе представлены недостаточно. Кроме того, перспективен синтез таких сорбентов из пластических отходов.

Таким образом, актуально изучение сорбционной способности тонковолокнистых полимерных материалов на основе полиэтилентерефталата, поликарбоната и модифицированного полипропилена к нефти и НП с целью использования для очистки природных и сточных вод.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики анализа и исследования

2.1 Техника безопасности

При работе в лаборатории техника безопасности должна соблюдаться в соответствии с правилами и инструкциями по охране труда.

1) Общие требования:

- несколько раз в день проводить проветривание рабочего помещения, проводить влажную уборку рабочего места;
- работать только в халате;
- принимать пищу и курить разрешается только в определенном месте;
- на лабораторных столах не должно быть вещей, не относящихся к выполняемой в данный момент работе:
- огнетушители размещаются на видимых и легко доступных местах, также должны быть ящик с песком, одеяло, аптечка.

2) Правила работы с электрооборудованием и приборами:

- пользуясь электроприборами, нужно следить за состоянием розеток, вилок, изоляции контактов;
- приборы должны быть заземлены;
- запрещается работа с неисправным оборудованием;
- не оставлять без наблюдения нагревательные приборы;
- запрещается включать приборы и электрооборудование мокрыми руками;
- при перерывах в подаче тока приборы и оборудование должно быть включено;
- при загорании проводов или электрооборудования их необходимо немедленно обесточить и гасить огонь углекислотным или порошковым огнетушителем, или покрывалом из асбеста.

3) Требования к работе с реактивами и растворами:

- сухие реактивы и растворы должны располагаться отдельно друг от друга;
- банки и бутылки с реактивами и растворами должны быть плотно закрыты и подписаны;
- концентрированные растворы и щелочи должны храниться в герметично закрытых бутылках под тягой;

- заполнение пипеток кислотами и щелочами должно производиться с помощью резиновой груши или специальной пипеткой с расширителем;
- переливание растворителей, кислот и других едких и летучих веществ проводят в вытяжном шкафу;
- с веществами, действующими на кожу и слизистую оболочку глаз, необходимо работать в резиновых перчатках и предохранительных очках;
- воду в кислоту приливать запрещается вследствие сильного разогревания раствора, поэтому приливают кислоту в воду;
- отработанные кислоты и щелочи следует собирать отдельно в специальную посуду и после нейтрализации сливать в канализацию;
- не допускается брать незащищенными руками комки или порошок твердых едких и ядовитых веществ.

2.2 Аппаратура, реактивы

Исходные реактивы:

- Фенол-марки "Ч.Д.А";
- гексацианоферрат калия марки "Ч.Д.А";
- 4-аминоантипирин марки "Ч.Д.А";
- лимонная кислота;
- раствор NaOH 1М;
- хлороформ марки "Х.Ч";
- ДМФ марки "Х.Ч";
- дистиллированная вода;
- гексан марки "Х.Ч";

Растворы:

- аммиачный буферный раствор, pH=10;
- раствор гексацианоферрата калия, 8 %;
- расвор 4-аминоантипирина, 2%;
- соляная кислота 1 М
- цитрат натрия 0,1 М
- раствор уксусной кислоты 1 н;
- раствор едкого натра 1 н;

Материалы:

- ТВПМ на основе полипропилена;

- ТВПМ на основе полипропилена(промышленный);
 - ТВПМ на основе полипропилена модифицированного СВЧ излучением;
 - ТВПМ на основе полиэтилентерефталата
 - ТВПМ на основе поликарбоната;
 - нефть;
 - ГСМ;
- Аппаратура:
- Сканирующий спектрофотометр СФ-56;
 - рН-метр/милливольтметрРР-15;
 - электронные аналитические весы СартоГосм СЕ 224;
 - спектрофотометр ПЭ-5400В;
 - УФ лампа;
 - магнитная мешалка лабораторная ММ-5.

2.3 Характеристика исследуемых тонковолокнистых полимерных материалов

Нетканые материалы прямого формования из расплава получили широкое распространение благодаря возможности использования дешевого сырья, относительной простоты и высокой производительности технологического процесса. Нетканые материалы, получаемые методом прямого аэродинамического и центробежного формования из расплавов, в больших количествах производятся из полипропилена, полиамидов, полиэфиров и успешно применяются как фильтровальные, геотекстильные, сельскохозяйственные укрывающие материалы и во многих других целях.

По сравнению с гранулированными сорбентами ТВМ обладают более развитой удельной поверхностью и обладают низким гидравлическим сопротивлением. Эти характеристики придают данным материалам высокие фильтрационные и сорбционные характеристики.

Они дешевы, доступны, способны к регенерации и могут быть легко утилизированы. Установлено, что при наличии в материале карбонилсодержащих групп разного типа, в том числе и карбоксильных, образующихся в процессе термоокислительной деструкции, полная обменная емкость сорбентов мала.

Исследуемые нами ТВПМ получены методом прямого аэродинамического формирования. При аэродинамическом методе формирования расплавленный полимер (как правило, имеющий очень низкую вязкость) экструдирован через головку специальной конструкции и попадает в сильный поток воздуха, нагретого до высокой температуры 150-

300°C. Формирующиеся нити очень быстро вытягиваются и затвердевают в воздушном потоке. Параметры формируемого соплом воздушного потока являются, наряду с вязкостью раствора или расплава полимера, ключевыми факторами, определяющими свойства волокон. Данная технология для синтеза ТВМ была разработана в ТГАСУ.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что исходный ТВМ представляет собой волокно (рис 2) диаметров примерно от нескольких нанометров до нескольких микрометров, в ватоподобной массе присутствуют бесформенные плоские чешуйки полипропилена.

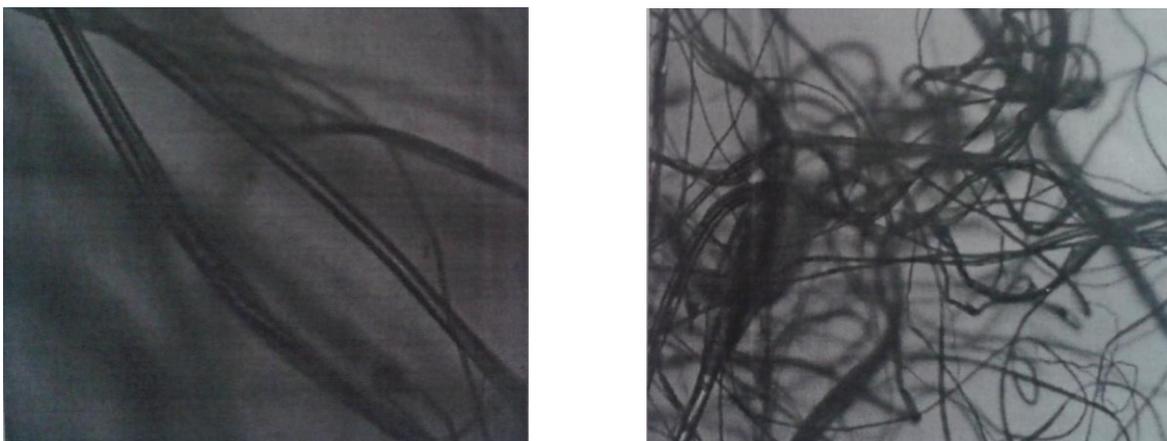


Рисунок 2- Электронно-микроскопическое исследование ТВМ.

ТВМ на основе полипропилена. Из всех видов химических волокон доминирующее место занимают полипропиленовые (ПП) волокна. К их преимуществам относятся устойчивость к действию кислот, щелочей, микроорганизмов и небольшой удельный вес.

Полипропиленовые волокна являются вторыми по темпам роста производства и по объему выпуска. Они также обладают комплексом высоких механических характеристик, неизменностью свойств в мокром состоянии, высокой хемо- и биостойкостью, биоинертностью. Значительная часть полипропиленовых волокон выпускается физически и химически модифицированными, с существенно повышенными эксплуатационными свойствами.

Известна высокая сорбционная способность микроволокнистого полипропилена в отношении нефти и нефтепродуктов. С помощью полипропиленовых ПТМ можно эффективно извлекать из водных сред ионы тяжелых металлов (меди, цинка, кобальта, марганца, железа, хрома, никеля).

Дополнительно усилить сорбционные свойства ПП ТВМ можно с помощью модификации его поверхности полупроводниковыми наночастицами. Это позволит на основе микроволокнистого полипропилена создать универсальную фильтрующую систему.

Действие системы основывается на сочетании трех процессов: механической фильтрации, адсорбции тяжёлых металлов на немодифицированных полимерных волокнах и фотокатализа на наночастицах, позволяющих разлагать органические загрязнители.

Как показывают спектры поглощения воды в присутствии немодифицированного волокна, полипропиленовое волокно довольно устойчиво к сверхвысокочастотному, ультрафиолетовому и ультразвуковому воздействиям.

ТВМ на основе полиэтилентерефталата и поликарбоната. Полиэфирные волокна – синтетические волокна, формируемые из сложных полиэфиров. Основное промышленное значение имеют полиэфирные волокна из полиэтилентерефталата (ПЭТ). Полиэфирные волокна получают также на основе химически модифицированного ПЭТ (со-полиэфирные волокна) и в значительно меньших количествах из поликарбонатов.

Комплекс механических свойств (и их практически полная неизменность в мокром состоянии волокна), наиболее высокая термостойкость среди многотоннажных видов волокон, био- и хемостойкость, биоинертность и другие эксплуатационные характеристики обеспечили приоритетность полиэфирных волокон по сравнению с другими. Этому способствовали также конкурентоспособность и реальный выпуск физически и химически модифицированных полиэфирных волокон с высокими эксплуатационными показателями для разнообразных сфер применений.

Поликарбонаты — сложные полиэфиры угольной кислоты и двухатомных спиртов общей формулы $(-O-R-O-C(O)-)_n$. Гетероцепные полимеры обладают уникальными свойствами, прежде всего, высокой термической стойкостью (350 - 450°C), а также высокими физико-механическими показателями.

ПЭТФ представляет собой сложный термопластичный полиэфир терефталоевой кислоты и этиленгликоля. Это прочный, жёсткий и лёгкий материал. Физические свойства ПЭТФ делают его идеальным для использования в различных областях: изготовлении упаковки (бутылок, коррексов и т. д.), плёнок, волокон, конструктивных элементов.

Волокнистый материал, полученный из первичного или вторичного ПЭТФ, можно использовать в качестве сорбента на очистных сооружениях АЗС, в качестве утеплителя или наполнителя. Нетканый материал из вторичного ПЭТФ можно получить методом раздува расплава в нити, которые под действием высокоскоростного потока воздуха приобретают толщину 15 мкм.

Такое волокно может быть получено в виде ваты или холстов, в которых элементарные волокна удерживаются между собой либо силами естественного сцепления, либо за счет склеивания части волокон под температурным воздействием. Материал на основе ПЭТФ обладает низкой гигроскопичностью, высокой прочностью и упругостью,

устойчив в кислотах, щелочах, ацетоне, дихлорэтано, не подвержен действию микроорганизмов.

Таблица 2. Химические формулы исследуемых ТВПМ

№1	Полипропилен (ПП)	$n\text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \left(\text{---CH}_2\text{---}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{---} \right)_n$
№2	Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)	$\left[\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{OC(=O)---C}_6\text{H}_4\text{---C(=O)---} \right]_n$
№3	Поликарбонат	$\left[\text{---O---C}_6\text{H}_4\text{---C(CH}_3)_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{---O---C(=O)---} \right]_n$

2.4 Характеристика нефтепродукта ГСМ

Под горюче-смазочные материалами понимают обширную группу веществ — это разные виды смазки и горючего, используемого, в основном, для автотранспорта (ДТ, бензины различных марок которые зависят от октанового числа, моторные масла, различные смазочные материалы). Сегодня более 100 видов смазок можно найти на российском рынке. Смазочные материалы состоят из основного базового материала — базового масла и активных добавок — присадок, улучшающих или изменяющих его функциональные свойства. В состав смазочных материалов входят углеводороды, такие как алканы, циклоалканы, олефины, моно- и бициклические алканы и арены, и неуглеводородные (гетероатомные) соединения различных классов, такие как серо-, азот-, кислород-, металлсодержащие соединения, высокомолекулярные полигетероатомные соединения (смолы), в основном определяющие физические, физико-химические и эксплуатационные свойства товарных продуктов.

Основные требования к смазочным материалам: обеспечивать полное разделение взаимодействующих поверхностей при любых нагрузках, температурах и скоростях, минимизируя трение и изнашивание. Действовать в качестве охлаждающей жидкости, защищающей от нагрева при трении или воздействии внешних источников тепла. Обладать стабильностью, выполняя свои функции на протяжении всего

прогнозируемого срока использования.

Защищать поверхности от воздействия агрессивных частиц, образующихся в процессе работы механизма. Обладать способностью очищать и задерживать остатки и мельчайшие частицы, которые могут образовываться в процессе работы механизма.

Основные свойства смазок, которые обычно указываются в технических характеристиках продукт:

- вязкость;
- индекс вязкости;
- температура потери текучести;
- точка воспламенения;

Вязкость – это величина, характеризующая текучесть жидкости. Вязкость смазочных масел уменьшается с увеличением температуры, поэтому этот параметр всегда измеряется при определенной температуре (например, при 40 °С). Вязкость смазочного материала определяет толщину слоя смазки между трущимися металлическими поверхностями.

Индекс вязкости характеризует зависимость вязкости масла от изменения температуры. Чем больше индекс вязкости, тем меньше вязкость масла изменяется при колебании температуры. Следовательно, из двух образцов смазок, обладающих одинаковой вязкостью и рассматриваемых при температуре 40°С, образец с более высоким индексом вязкости будет обеспечивать:

- Лучший старт двигателя при низких температурах (ниже величина внутреннего трения);
- Более высокую устойчивость смазывающей пленки при высоких температурах;

Температура потери текучести – это самая низкая температура, при которой масло еще способно течь. При более низкой температуре масло застывает и утрачивает свойство текучести.

Точка воспламенения – это минимальная температура, при которой смесь из масла, пара и газа становится горючей и может вспыхивать. Определяется путем постепенного нагревания, в стандартной лабораторной емкости, смеси из масла, воздуха и газа вплоть до ее возгорания[67].

Самыми распространенными ГСМ на данный момент являются моторное масло и бензин.

Масла состоят из базовых масел и присадок, которые добавляются в базовые масла для обеспечения заданных эксплуатационных свойств. Присадки добавляются в количестве не более 20%.

Причем добавляют антикоррозионные, моющие, антифрикционные, антиокислительные и другие присадки. Базовые масла бывают синтетические (получаемые синтезом из химических реагентов), минеральные (получаемые при переработке нефти), полусинтетические (получаемые смешением минеральной основы с синтетическим маслом), гидрокрекинговые (получаемые обработкой минеральной основы химическим процессом - гидрокрекингом).

Классификация масел заключается в делении масел по эксплуатационным свойствам и по вязкости, причем, несмотря на различную систему обозначений отечественных и зарубежных масел, сущность классификации не меняется. В маркировке масел вязкостные характеристики обозначают цифрами. Если указаны две цифры, разделенные чертой, то масло всесезонное. Вязкость масла тем больше, чем больше цифра. Например, классификация по вязкости проводится в международном стандарте SAE (стандарт, разработанный союзом автомобильных инженеров). Так, для определения температуры, при которой возможен запуск ДВС зимой, следует вычесть из числа 35 («правило 35») зимний индекс вязкости моторного масла (первое число после SAE). К примеру, масло с обозначением SAE 20W-30 сможет обеспечить запуск ДВС при наличии температуры не ниже -15 градусов по Цельсию ($35-20=15$). Моторному маслу присваивается также и обозначение в соответствии с его вязкостью при 100 градусах по Цельсию. Чем больше цифра после SAE, тем более вязкое масло на горячем ДВС.

Основные требования к моторному маслу заключаются в том, чтобы оно при низких температурах обеспечивало уверенный запуск ДВС, а при горячем ДВС обеспечивало надежный «масляный клин» и не допускало граничного трения.

Наиболее важными параметрами бензина являются детонационная стойкость и испаряемость.

Детонацией называется резкое увеличение скорости сгорания смеси с 30 м/сек. до 2000 м/сек. причём при этом возникает детонационная волна из-за резкого повышения давления в камере сгорания ДВС. Причинами детонации являются несоответствующая регулировка или дефекты газораспределительного механизма, перегрев двигателя, связанный с несоответствующей работоспособностью системы жидкостного охлаждения или системы смазки, нагар на поршнях и головке блока цилиндров, несоответствующий угол опережения зажигания. Стойкость к детонации зависит от детонационного числа бензина, которое должно соответствовать техническим требованиям на ДВС и которое должно соответствовать указанному в сертификате на бензин.

В соответствии с характеристиками вязкости топлива, в зависимости от температуры, снижение вязкости топлива происходит при температуре 195-220 градусов. При температуре 20-40 градусов топливо имеет высокую вязкость.

Испаряемость бензина соответствует температуре выкипания бензина, причём, чем ниже температура выкипания, тем лучше происходит испарение бензина. Испаряемость - это процесс испарения углеводородов, которые входят в состав бензина. От этого параметра зависит пуск холодного и горячего двигателя, а также экономичность и моторесурс. При несоответствующей испаряемости происходит разжижение картерного масла и интенсивный износ ЦПГ из-за смыва масла со стенок цилиндров бензином, и в результате снижается моторесурс ДВС.

Существует зимний и летний бензин, которые должны своевременно поступать на АЗС. Зимний бензин имеет более низкую температуру испарения, чем летний[68].

2.5 Приготовление модельного раствора воды, содержащего НП и ГСМ

Лабораторные исследования проводили на модельных растворах воды, содержащей нефтепродукты и ГСМ. Концентрация модельных растворов была взята исходя из анализа литературных данных по содержанию нефтепродуктов в сточных водах.

На данный момент существует огромное разнообразие нефтепродуктов, которые отличаются друг от друга по своим физико-химическим свойствам (плотность, состав и т.д.). Отталкиваясь от этого в качестве модельных систем использовались нефтепродукты-нефть(Скважина №9 Новомихайловка, Томская область) и ГСМ "Синтетическое моторное масло фирмы CastrolMagnatec 5W40".

2.5.1 Приготовление модельного раствора воды с нефтью

Модельный раствор растворимых НП готовили следующим образом: в стеклянный стаканчик на 100 мл приливали 50 мл дистиллированной воды и 1 мл НП. Перемешивали данный раствор на магнитной мешалке 40 мин. По прошествии времени отбирали 40 мл шприцом раствора с НП, отделяя от жирной плёнки на её поверхности, и переносили в стеклянный стаканчик вместимостью 50 мл. Полученный модельный раствор готов к дальнейшему исследованию.

2.5.2 Приготовление модельного раствора воды с ГСМ

Модельная смесь с ГСМ готовилась следующим образом: в стеклянный стаканчик на 50 мл приливали 10 мл дистиллированной воды и 2 мл ГСМ. Оставляли данный раствор перемешиваться на магнитной мешалке в течении 40 мин. Полученный модельный раствор готов к дальнейшему исследованию.

2.6 Методики исследования

2.6.1 Методика потенциметрического титрования

Методика потенциметрического титрования: навеску образца массой 100 мг заливали разным соотношением титранта с определенной концентрацией и чистого растворителя, сохраняя общий объем равным 10 мл. По достижении равновесия в растворе измеряли потенциал E или pH и строили кривые титрования в координатах $E - V_T$ ($pH - V_T$). Из кривых титрования определяли полную обменную ёмкость (ПОЕ).

Значения силовых показателей активных центров (pK_a) в воде определяли по линеаризованным кривым титрования в координатах уравнения Гендерсона – Гассельбаха ($pH - \lg(\alpha/(1-\alpha))$):

$$pH = pK_a + n \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (1)$$

где α – степень нейтрализации волокна в данный момент титрования.

2.6.1.1 Методика изучения кислотно-основных свойств ТВПМ методом потенциметрического титрования в воде

ТВПМ представляют собой катионообменники в водородной форме или анионообменники в гидроксильной форме, которые обладают свойствами, подобными свойствам растворимых кислот и оснований.

Таким образом, иониты могут титроваться обычными щелочами или кислотами, при этом ионит остается нерастворимым, тем не менее находясь в равновесии с раствором. Ход нейтрализации можно проследить, измеряя pH раствора во время титрования. По результатам кривой титрования, как в случае растворимых кислот и оснований, можно получить информацию о количестве активных групп и их кислотно – основных свойствах.

Форма кривых титрования показывает зависимость обменной емкости от pH внешнего раствора.

Ионообменная способность слабокислотных или слабоосновных ионообменников проявляется только в определенной области pH.

2.6.1.2 Методика изучения кислотно-основных свойств ТВПМ методом потенциометрического титрования в смешанном растворителе вода-ДМФ

С целью усиления кислотных центров в качестве органического растворителя был выбран ДМФ, который характеризуется более основными свойствами, чем вода, имеет большую протяжённость шкалы кислотности (24,7) и, вследствие этого, большую дифференцирующую способность. Для изучения слабокислотных свойств карбоксильных катионитов перспективным является смешанный растворитель «вода-ДМФ» с массовой долей ДМФ 60%.

Методика потенциометрического титрования ионита в смешанном растворителе аналогична методике исследования кислотных свойств ионитов в воде. Единственное отличие состоит в том, что по достижении равновесия в растворе измеряли электродвижущую силу (E).

Полную обменную емкость волокон и pKa рассчитывали по следующим формулам:

$$\text{ПОЕ} = \frac{C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{TЭ}}}{m_{\text{ТВПМ}}}, \quad (2)$$

$$\text{pKa} = \frac{E_0 - E_{0,5}}{0,059}, \quad (3)$$

где E_0 – потенциал электродной системы в данном растворителе (определяется по сильному протолиту), В; $E_{0,5}$ – потенциал полунейтрализации активных центров (определяется по кривой титрования), В.

2.6.2 Методика определения растворимых НП спектрофотометрическим методом

Спектрофотометрический метод является разделом абсорбционного спектрального анализа. Он основан на физическом свойстве веществ избирательно поглощать падающее на них излучение. При этом устанавливается связь между величиной поглощения и концентрацией вещества в растворе. В основу этих методов положен закон Бугера-Бееера: $D = \lg \frac{I_0}{I} = kcd$ [63].

Методика заключается в экстракции нефтепродуктов хлороформом и исследовании данного раствора на спектрофотометре: для этого в делительную воронку отбирали 5 мл полученного модельного раствора и добавляли 5 мл хлороформа, все тщательно перемешивали и давали постоять до разделения слоев. После разделения фаз сливали хлороформ с НП в чистый и сухой бюкс. Далее измеряли оптическую плотность на спектрофотометре СФ-56 в 1-см кюветах из кварцевого стекла при длине волны 275 нм по отношению к раствору сравнения, не содержащему НП (в качестве раствора сравнения использовали раствор хлороформа).

Количественное определение нефтепродуктов в модельном растворе проводили по предварительно построенному градуировочному графику (Приложение 1).

Далее рассчитывали степень сорбции R по следующей формуле:

$$R = \frac{c_{\text{исх}} - c}{c_{\text{исх}}} * 100\%, \quad (4)$$

где $c_{\text{исх}}$ – концентрация НП в исходном модельном растворе, мг/л;

c – концентрация НП в модельном растворе после сорбции, мг/л.

2.6.2.1 Методика оценки времени установления равновесия сорбции растворимых НП волокнистыми полимерными сорбентами

Для оптимизации условий сорбции (рН, масса сорбента) растворимых НП необходимо оценить время установления равновесия. Для этого навеску ТВПМ (0,05 г) заливали точно отмеренным объёмом (50 мл) модельного раствора воды с растворёнными НП и ставили на магнитную мешалку. Через определённые промежутки времени, а именно 2,5,10,20,30,40,50 мин, раствор анализировали методом СФ по методике (п.2.6.2) и строили зависимость степени сорбции НП (R , %) от времени.

2.6.2.2 Методика исследования влияния рН раствора на сорбцию НП

Исследования по определению оптимального значения рН проводили в статических условиях. Значение рН варьировали от 2 до 6 с помощью рН-метра. рН среды поддерживали добавлением ацетатного буферного раствора (рН=2-6) и буфера, приготовленного из смеси хлороводородной кислоты с цитратом натрия (рН=2). К приготовленному модельному раствору воды с растворёнными НП приливали 5 мл буферного раствора с рН 1,91; 3,89; 4,91; 6,07 и добавляли 0,05 г сорбента ППС_{СВЧ}. Раствор перемешивали с помощью магнитной мешалки до установления сорбционного равновесия. Время установления сорбционного

равновесия, определенное предварительными опытами, составляет 5-20 мин. Далее раствор анализировали методом СФ по методике (п.2.6.2) и строили зависимость степени сорбции НП (R,%) от pH.

2.6.2.3 Методика исследования влияния массы ТВПМ на сорбцию НП

Навеску образца ТВПМ на основе ПП(СВЧ) массой 25,50,100,150,200 мг опускали в стеклянный стакан содержащий модельный раствор воды с растворенным НП. Исследование проводили при перемешивании на магнитной мешалке в течении 5-20 мин согласно предварительным опытам установления сорбционного равновесия. Далее раствор анализировали методом СФ по методике (п.2.6.2) и строили зависимость степени сорбции (R,%) от массы ТВПМ.

2.6.3 Методика определения НП в воде гравиметрическим методом

В приготовленный модельный раствор воды с ГСМ (п. 2.5) при постоянном перемешивании магнитной мешалкой добавляют 0,2 г исследуемого сорбента. Время перемешивания для полного извлечения ГСМ-15 мин.

Затем проводили экстракцию нефтепродуктов хлороформом: для этого в делительную воронку отбирали 5 мл исследуемого модельного раствора и добавляли 5 мл хлороформа, все перемешивали и оставляли постоять до разделения слоев. После разделения сливали слой хлороформа во взвешенный бюкс и ставили под красную лампу до полного его испарения. Бюкс с нефтепродуктами взвешивали каждые 30 минут. Перед взвешиванием его закрывали крышкой и затем снова снимали для дальнейшего испарения. Когда масса переставала меняться испарение заканчивали. По разности между массой бюкса с остатком после удаления хлороформа и массой пустого бюкса рассчитывали массу несорбированных нефтепродуктов. Параллельно экстрагировали ГСМ из исходного модельного раствора так же как и после сорбции, высушивали и взвешивали. Степень сорбции R рассчитывали как отношение сорбированных нефтепродуктов к исходному количеству по следующей формуле:

$$R = \frac{C_{исх} - C}{C_{исх}} * 100\% \quad (5)$$

Остаток после отгонки хлороформа растворяли в 2 мл предварительно высушенного сульфатом натрия гексане. Данный раствор переносили в колонку с оксидом алюминия, под которую подставляют чистый, сухой, предварительно взвешенный бюкс. Бюкс с остатками

после отгонки хлороформа промывали 2 мл гексана и переносили порцию в колонку с оксидом алюминия. Колонку так же промывали небольшими порциями гексана собирая их в тот же бюкс.

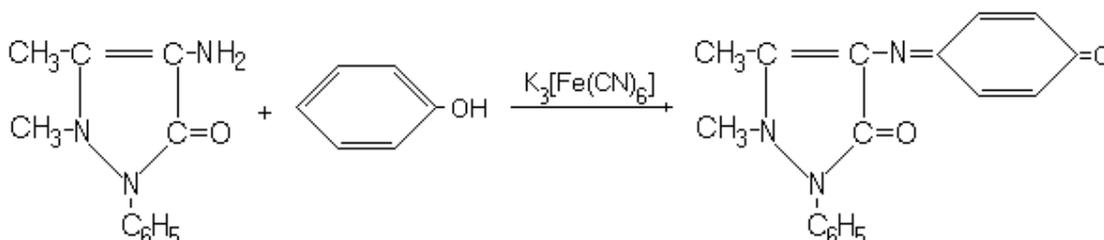
Параллельно как и в случае с хлороформом экстрагировали ГСМ из исходного модельного раствора, высушивали и взвешивали.

Из полученного раствора ГСМ в гексане, свободном от полярных соединений, удаляли гексан, испаряя его из бюкса под красной лампой. Разность между массой бюкса с остатком после удаления гексана и массой пустого бюкса показывает содержание ГСМ во взятом объеме пробы. Степень сорбции рассчитывали как и в случае с хлороформом.

По разности степеней сорбции в хлороформе и гексане делали вывод о процентном содержании полярных УВ.

2.6.4 Методика изучения сорбции фенола

Метод основан на образовании окрашенных соединений фенола, его производных и гомологов с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III).



Отбирают аликвотную часть (5 мл) раствора фенола $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Затем добавляют 0,25 мл буферного раствора, 0,25 мл раствора 4-аминоантипирина (2%), перемешивают и добавляют 0,5 мл раствора гексацианоферрата (III) калия (8 %) и снова перемешивают. Через 15 минут измеряют оптическую плотность по отношению к раствору сравнения $\lambda=510$ нм. Содержание фенола находят по градуировочной характеристике (Приложение №2).

3.2.2 Оценка времени установления равновесия сорбции растворимых НП волокнистыми полимерными сорбентами

* * * * *

ВЫВОДЫ

1. Методом ИК-спектроскопии идентифицированы поверхностные активные центры ТВПМ на основе ПП, ПЭТФ, ПК.

2. Методом потенциометрического титрования в воде и водно-ДМФ среде определены значения pK_a кислотных центров ТВПМ и их ёмкость.

3. Методом СФ и ГЖХ показано, что лучшей сорбционной способностью к НП обладают ТВПМ на основе ПП, что обусловлено лучшими структурными параметрами ($\rho, S_{уд}, \Pi$) сорбентов для протекания капиллярных явлений, процессов адсорбции и адгезии и заполнения за счет этого свободного пространства волокна НП.

4. Изучена сорбция ГСМ ТВПМ гравиметрическим методом.

5. Построены изотермы сорбции фенола ТВПМ. Установлено, что исследуемые волокна характеризуются низкой сорбционной способностью к фенолу, по-видимому, вследствие их малой ёмкости.

6. В результате показано, что наиболее эффективными ТВПМ для сбора нефти, ГСМ, очистки сточных и производственных вод от НП являются ТВПМ на основе ПП.

Список используемой литературы

1. Привалова Н.М., Двадненко М.В., Некрасова А.А., Попова О.С., Привалов Д.М. Исследование методов очистки вод от загрязнений нефтью и нефтепродуктами // Научный журнал. КубГАУ – 2015,– №113(09). – С. 2.
2. Очистка оборотных и сточных вод предприятий от нефтепродуктов сорбентом на основе бурых углей / В.В. Трусова // Диссертация ИГУ-2014, - С.4-5.
3. Гуславский А. И., Канарская З. А. Перспективные технологии очистки воды и почвы от нефти и нефтепродуктов // Вестник Казанского технологического университета. - 2011. -№20. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/perspektivnye-tehnologii-ochistki-vody-i-pochvy-ot-nefti-i-nefteproduktov>.
4. Automated IR determination of petroleum products in water based on sequential injection analysis/ Marina Falkova , Christina Vakh, Andrey Shishov, Ekaterina Zubakina, Aleksey Moskvina, Leonid Moskvina, Andrey Bulatov// Talanta- Volume 148,- 2016,-С. 661-665.
5. Chapter 1 – Petroleum Composition and Properties/ James G. Speight, NourShafik El-Gendy// Introduction to Petroleum Biotechnology-2018,-С. 1-39.
6. Методы определения нефтепродуктов в водах и других объектах окружающей среды / И.И. Леоненко, В.П. Антонович, А.М. Андрианов, И.В. Безлуцкая, К.К. Цымбалюк//Методы и объекты хим.анализа-2010, - т.5,- №2,- С.59.
7. Способы очистки природных вод от нефти и нефтепродуктов/ К.А.Злобина, Е.С. Белик//Журнал "ЭКОЛОГИЯ И НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ПРОГРЕСС. УРБАНИСТИКА"- т.1,-2016,- С. 9-15.
8. Очистка промышленных технологических и сточных вод от нефти и нефтепродуктов флотационным методом с применением модифицированных глин бентонитового класса/ С. Н. Бобрышева М. М. Журов//журнал "ПОЖАРНАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ"-№ 1(4),-2013,- С. 267-270.
9. 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.
10. Швецов В.Н. Биосорберы – перспективные сооружения для глубокой очистки природных и сточных вод / В.Н. Швецов, К.М. Морозова // Водоснабжение и санитарная техника. – 1994. – № 1. – С. 8–11.
11. Двадненко М.В., Привалова Н.М. Методы очистки вод от загрязнений нефтью и нефтепродуктами //Международный журнал экспериментального образования.-2017.-№3-1.- С.90-91.

12. Двадненко М.В., Привалова Н.М., Лявина Е.Б., Процай А.А., Динченко Ю.В. Использование сорбционной технологии для очистки нефтесодержащих сточных вод // *Фундаментальные исследования*. – 2009. – № S5. – С.45–46.
13. Боковикова Т.Н., Степаненко С.В., Капустянская Ж.В., Марченко Л.А., Двадненко М.В., Привалова Н.М., Ефименко С.А. Способ очистки нефтесодержащих сточных вод // Патент на изобретение RUS № 2333158 20.12.2006.
14. Двадненко М.В., Привалова Н.М., Кудаева И.Ю., Степура А.Г. Адсорбционная очистка сточных вод // *Современные наукоемкие технологии*. – 2010. – №10. – С.214–215.
15. Худошина, М.Ю. Анализ методик очистки сточных вод от нефте-, маслопродуктов на биологическом фильтре и в процессе сорбции на активном угле / М.Ю. Худошина, Е.В. Гусев // *Безопасность жизнедеятельности* - 2006. - № 6. - С. 22 - 26.
16. Швецов В.Н. и др. Очистка нефтесодержащих сточных вод биомембранными методами / В.Н. Швецов, К.М. Морозова, М.Ю. Семенов, М.Ю. Пушников, А.С. Степанов, С.Е. Никифоров // *Водоснабжение и санитарная техника*. – 2008. – № 3. – С. 39–42.
17. Степанов С.В. Биологическая и биомембранная очистка сточных вод нефтехимического производства / С.В. Степанов, А.К. Стрелков, А.С. Степанов, В.Н. Швецов, К.М. Морозова, В.А. Каленюк // *Водоснабжение и санитарная техника*. – 2009. – № 7. – С. 55–72.
18. Глубокая очистка городских сточных вод с применением мембранной технологии / Е.А. Олейник, Г.А. Забелина // *Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения: Труды Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых*. – Новокузнецк: Сибирский государственный индустриальный университет, 2008. – Вып. 12. – Ч. V. Технические науки. – С. 244–247.
19. Тарнопольская М.Г. Физико-химические основы очистки воды угольным сорбентом МИУ-С / М.Г. Тарнопольская // *Водоснабжение и санитарная техника*. – 2006. – № 7. – С. 35–39
20. Ксеник, Т.В. Новый сорбент для очистки сточных вод от органических загрязнителей / Т.В. Ксеник, А.А. Юдаков, А.В. Перфильев // *Экология и промышленность России* - апрель 2009. - С. 19 – 21.
21. Лебедев, И.А. Разработка технологии фильтровально - сорбционной очистки воды от нефтепродуктов, взвешенных веществ и ионов железа с применением минеральных базальтовых волокон / И.А. Лебедев, Л.Ф. Комарова // *Экология и промышленность России* - июнь 2008. - С. 43 – 45.

22. Ивасишин, П.Л. Ликвидация последствий нефтеразливов посредством биоразлагающих сорбентов / П.Л. Ивасишин // Экология производства - 2009. - №5. - С.67 - 69.
23. Собгайда, Н.А. Новые углеродные сорбенты для очистки воды от нефтепродуктов / Н.А. Собгайда, А.И. Финаенов // Экология и промышленность России - декабрь 2005. С. 8-11.
24. Собгайда, Н.А. Сорбенты для очистки сточных вод / Н.А. Собгайда, Л.Н. Ольшанская, Ю.А. Тарушкина, Т.В. Никитина // Экология и промышленность России - ноябрь 2007. - С. 32 – 33.
25. Кузнецов, Ю.Н. Новый способ очистки сточных вод / Ю.Н. Кузнецов, А.Н. Смирнов, А.В. Барышенко, И.Г. Степанчикова, Н.Б. Котлярова, В.Н. Калиниченко // Безопасность жизнедеятельности - 2008. - № 11. - С. 26 – 29.
26. Алыков, Н.М. Очистка воды природным сорбентом / Н.М. Алыков, А.С. Реснянская // Экология и промышленность России - февраль 2003. - С. 12 - 13.
27. Писарев, С.И. Адсорбционные свойства осадка очистки воды от железа / С.И. Писарев, Г.И. Волкова // Экология и промышленность России - июнь 2009. - С. 28 – 29.
28. Ильин, В.И. Инновационные электрофлотационные технологии и оборудование для повышения эффективности и надежности работы очистных сооружений / В.И. Ильин // Экология и промышленность России - май 2008. - С. 4 – 7.
29. Павлов, Д.В. Очистка сточных вод металлообрабатывающих предприятий. Проблемы и решения / Д.В. Павлов, С.О. Вараксин, В.А. Колесников // Экология и промышленность России - март 2009. - С. 8 – 10.
30. Буренин, В.В. Новые конструкции фильтров для очистки и обезвреживания производственных сточных вод / В.В. Буренин // Экология и промышленность России-декабрь 2006. - С. 12 – 15.
31. Пат. 2088301 Российская федерация, В01D25/00 Фильтр – сепаратор/ Жульдыбин Е.Н., Кузнецов О.Н., Неверов В.Г.; заявитель и патентообладатель Опытное-конструкторское бюро нестандартного оборудования и разработки технологических процессов. - № 96101000/25; заявл. 16.01.96; опубл.16.01.96.
32. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов/ Е.Е. Сироткина, Л.Ю. Новоселова// Химия в интересах устойчивого развития- 2005.-№13.- С.359-377.
33. Основные способы очистки нефтепродуктосодержащих производственных сточных вод/А.В.Золотов, В.А. Лисовский, И.С. Багреева, Е.В. Слепова// SCIENCE TIME - 2016.-№8(32).-С.42-54.

34. Сорбционные и биологические методы ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций при обращении с нефтепродуктами/ АЛГАЛЕ Анвар Абдулрахман Салем //автореферат диссертации-2004.- С.1-20.

35. Исследование возможности сорбционной очистки при ликвидации нефтяных загрязнений /Л.А. Марченко, Е.А. Белоголов, А.А. Марченко, О.Н. Бугаец, Т.Н. Боковикова// журнал КубГАУ- №84(10).-2012.- С.2.

36. Л.А. Марченко. Влияние совместно-осажденных гидроксидов на сорбцию ионов тяжелых металлов[Текст] / Л.А. Марченко, А.А. Марченко // Сорбционные и хроматографические процессы.2009. Том 9, выпуск 6, 2009г, с.868-877.

37. Интенсификация сорбционной очистки сточных вод от нефтепродуктов/Е.С.Дремичева, Л.Р. Бахтигареева//журнал Экология родного края: проблемы и пути их решения-2017.-С.119-122.

38. Очистка нефтесодержащих сточных вод с помощью природных и искусственных сорбентов/Н.М. Привалова, М.В. Двадненко, А.А. Некрасова // КубГАУ- №113(09).-2015.-С.1-10. Электрон. версия печат. публ. URL: <http://ej.kubagro.ru/2015/09/pdf/24.pdf>

39. Телегин Л. Г., Ким Б. И., Зоненко В. И. Охрана окружающей среды при сооружении и эксплуатации газонефтепроводов // Недра. – Москва, 1988.

40. Месяц С.П. Версойл – природный сорбент для снижения нефтяных загрязнений // Наука Москвы и регионов. – 2004. – № 2. – С. 64-69.

41. Сироткина Е. Е., Новоселова Л. Ю. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов // Химия в интересах устойчивого развития – 2005. – №3. – С. 359 – 377.

42. Пат. 2091539 РФ, 1997.

43. Р.Н. Хлесткин, Н.А. Самойлов, Материалы 4-й Междунар. конф. "Химия нефти и газа", т. 2, СТТ, Томск, 2000, с.191.

44. Шведчиков Г.В. Новая технология борьбы с нефтяными загрязнениями на основе гидрофобных и олеофильных сорбентов // Общество. Среда. Развитие – 2010. – №3. – С. 225 – 228

45. Технический текстиль, -2003, -№3, -с.15

46. Низамов Р.Х. Очистка нефтезагрязненных вод сорбционными материалами на основе отходов валяльно-войлочного производства: дис. канд. техн. наук – Казань, 2011. – 183 с.

47. Маалул С. Борьба с нефтяным загрязнением гидросферы сорбентом из отходов производства оливкового масла: дис. канд. техн. наук – Москва, 2002. – с. 124

48. Телегин Л. Г., Ким Б. И., Зоненко В. И. Охрана окружающей среды при сооружении и эксплуатации газонефтепроводов // Недра. – Москва, 1988.

49. О.С. Мочалова, Л.М. Гурвич, Н.М. Антонова, Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе, 3 (2004) 20.

50. Заявка 10139308 Германия, 2003.

51. Пат. 2197321 РФ, 2003.

52. Пат. 2132225 РФ, 1999.

53. Пат. 2166362 РФ, 2001.

54. В.М. Бембель, Л.П. Госсен и др., В сб.: Теоретические и практические основы физико-химического регулирования свойств нефтяных дисперсных систем, изд. ИХН СО РАН, Томск, 1997, с 117.

55. Пат. 2097125 РФ, 1997.

56. Пат. 2071829 РФ, 1997.

57. Пат. 2071828 РФ, 1997.

58. Пат. 2152250 РФ, 2000.

59. Пат. 2126715 РФ, 1999.

60. Пат. 2132225 РФ, 1999.

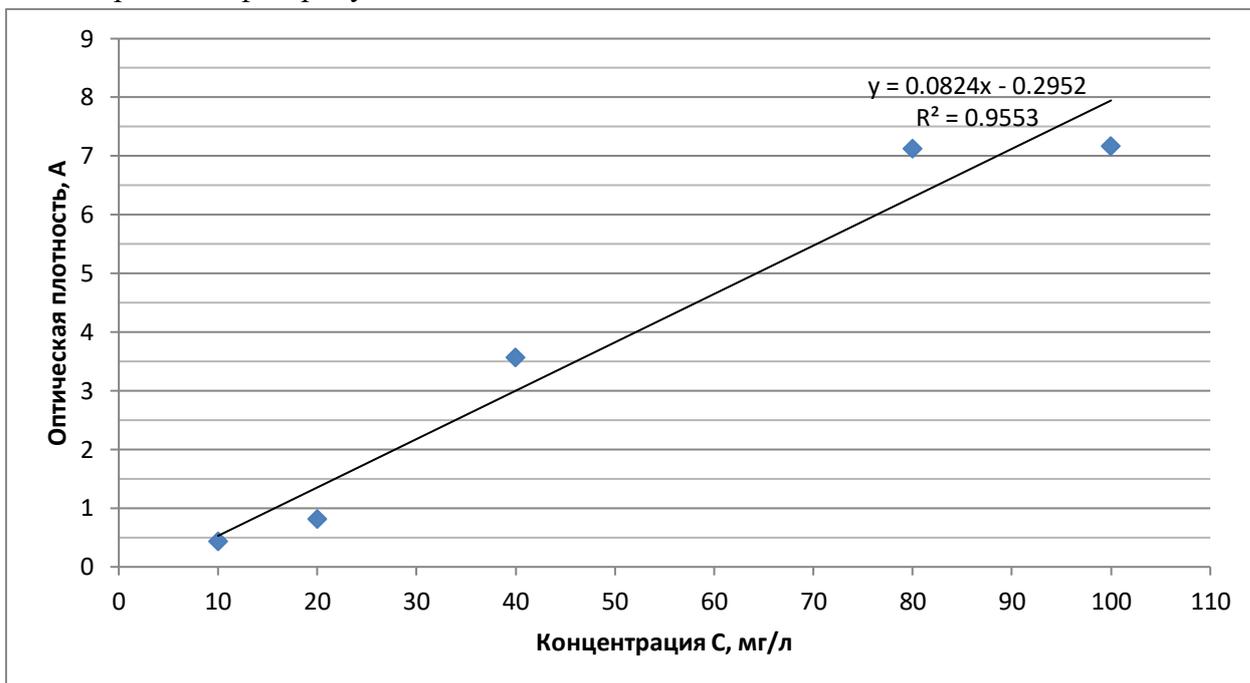
61. Пат. 216362 РФ, 2001.

62. Методы исследования продуктов нефтепереработки и нефтехимического синтеза/ А.Н. Александрова, М.И. Дементьева, Я.Э. Шмулковский//

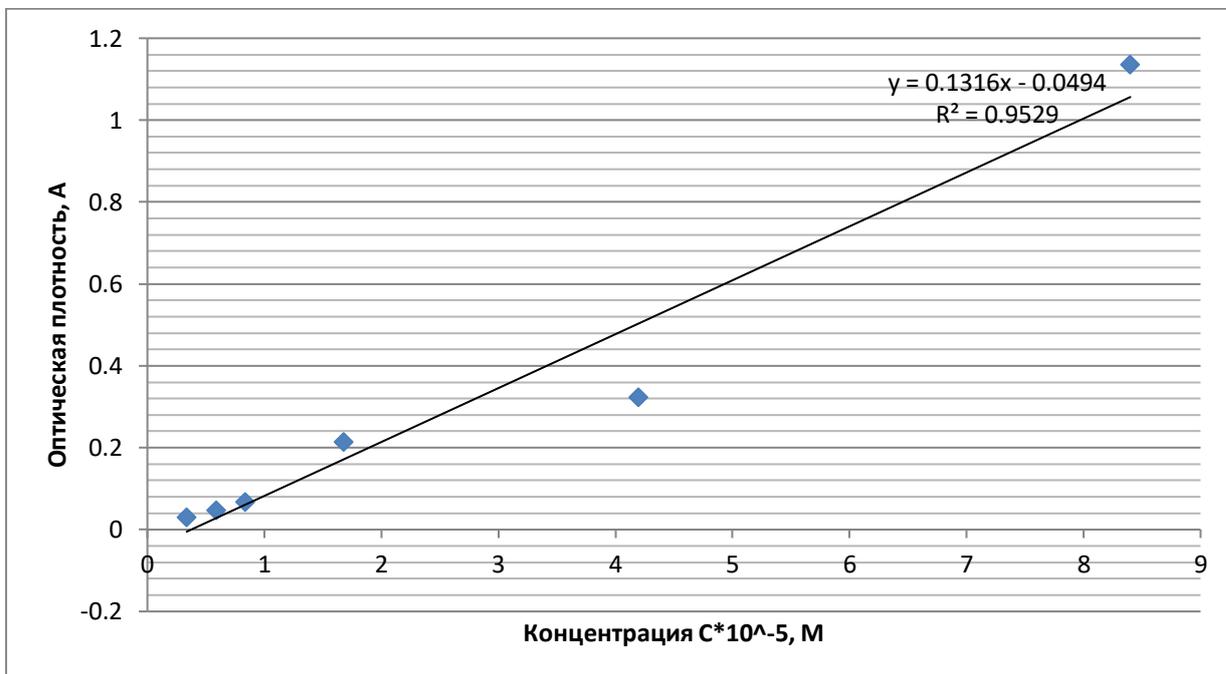
63. Kutchin A., Demin V., Shubnitsina E., Sazonov M. Protection of ground and water areas with use natural adsorbents. London: ThomasTelford, 2000, V.2, 1486 p.

Приложения

Приложение 1 – Градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации нефтепродукта



Приложение 2 – Градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации фенола



Приложение 3-Результаты изучения сорбции ГСМ волокнами методом гравиметрии



Поиск заимствований в научных текстах^β

Введите текст:

...или загрузите файл:

Файл не выбран...

Выбрать файл...

Укажите год публикации:

Выберите коллекции

- | | | |
|--|---|---|
| <input type="checkbox"/> Все | <input type="checkbox"/> Википедия | <input type="checkbox"/> Российские журналы |
| <input type="checkbox"/> Рефераты | <input type="checkbox"/> Российские конференции | <input type="checkbox"/> Энциклопедии |
| <input type="checkbox"/> Авторефераты | <input type="checkbox"/> Иностранные журналы | <input type="checkbox"/> Англоязычная википедия |
| <input type="checkbox"/> Иностранные конференции | <input type="checkbox"/> PubMed | |

Анализировать

Проверить по расширенному списку коллекций системы Руконтекст (<http://text.rucont.ru/like>)

Обработан файл:

Дипломная работа Абдрашитова М.А.docx.

Год публикации: 2018.

Оценка оригинальности документа - **90.37%**

Процент условно корректных заимствований - **0.0%**

Процент некорректных заимствований - **9.63%**

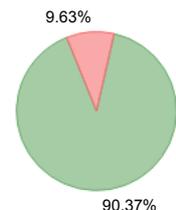
[Просмотр заимствований в документе](#)

Время выполнения: 30 с.

Документы из базы

Источники заимствования

В списке литературы Источники
Заимствования



1. Перспективные технологии очистки воды и почвы от нефти и нефтепродуктов (<http://cyberleninka.ru/article/n/perspektivnye-tehnologii-ochistki-vody-i-pochvy-ot-nefti-i-nefteproduktov>)

Авторы: Гуславский А. И., Канарская З. А..

Год публикации: 2011. Тип публикации: статья научного журнала.

<http://cyberleninka.ru/article/n/perspektivnye-tehnologii-ochistki-vody-i-pochvy-ot-nefti-i-nefteproduktov> (<http://cyberleninka.ru/article/n/perspektivnye-tehnologii-ochistki-vody-i-pochvy-ot-nefti-i-nefteproduktov>)

[Показать заимствования \(22\)](#)

2.93%

2. Очистка нефтесодержащих сточных вод с помощью природных и искусственных сорбентов (<http://cyberleninka.ru/article/n/ochistka-neftesoderzhaschih-stochnyh-vod-s-pomoschyu-prirodnih-i-iskusstvennyh-sorbentov>)

Авторы: ПРИВАЛОВА НАТАЛЬЯ МИХАЙЛОВНА, ДВАДНЕНКО МАРИНА ВЛАДИМИРОВНА, НЕКРАСОВА АЛИНА АЛЕКСАНДРОВНА.

Год публикации: 2015. Тип публикации: статья научного журнала.

<http://cyberleninka.ru/article/n/ochistka-neftesoderzhaschih-stochnyh-vod-s-pomoschyu-prirodnih-i-iskusstvennyh-sorbentov> (<http://cyberleninka.ru/article/n/ochistka-neftesoderzhaschih-stochnyh-vod-s-pomoschyu-prirodnih-i-iskusstvennyh-sorbentov>)

[Показать заимствования \(16\)](#)

2.26%

3. Анализ химико-технологических водных систем нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий (http://ogbus.ru/authors/Abdrakhimov/Abdrakhimov_1.pdf)

Авторы: Абдрахимов Ю.Р. Шарафутдинова Г.М. Хангильдин Р.И. Хангильдина А.Р.

Год публикации: 2011. Тип публикации: статья научного журнала.

http://ogbus.ru/authors/Abdrakhimov/Abdrakhimov_1.pdf (http://ogbus.ru/authors/Abdrakhimov/Abdrakhimov_1.pdf)

[Показать заимствования \(9\)](#)

1.42%

4. Методы очистки сточных вод от нефтепродуктов (<http://mobiro.org/downloads/jekologija/167626.zip>)

Год публикации: 2016. Тип публикации: реферат.

<http://mobiro.org/downloads/jekologija/167626.zip> (<http://mobiro.org/downloads/jekologija/167626.zip>)

[Показать заимствования \(9\)](#)

1.36%

5. Реферат: Методы очистки сточных вод от нефтепродуктов (<http://www.bestreferat.ru/files/82/bestreferat-61982.docx>)

Год публикации: 2016. Тип публикации: реферат.

<http://www.bestreferat.ru/files/82/bestreferat-61982.docx> (<http://www.bestreferat.ru/files/82/bestreferat-61982.docx>)

[Показать заимствования \(9\)](#)

1.3%

6. Методы очистки сточных вод от нефтепродуктов (http://limej.ru/index.php/home/140-stat/53430-Metodi_ochistki_stochnih_vod_ot_nefteproduktov.html)

Год публикации: 2016. Тип публикации: реферат.

http://limej.ru/index.php/home/140-stat/53430-Metodi_ochistki_stochnih_vod_ot_nefteproduktov.html (http://limej.ru/index.php/home/140-stat/53430-Metodi_ochistki_stochnih_vod_ot_nefteproduktov.html)

[Показать заимствования \(8\)](#)

1.22%

7. Исследование методов очистки вод от загрязнений нефтью и нефтепродуктами (<http://cyberleninka.ru/article/n/issledovanie-metodov-ochistki-vod-ot-zagryazneniy-neftyu-i-nefteproduktami>)

Авторы: ПРИВАЛОВА НАТАЛЬЯ МИХАЙЛОВНА, ДВАДНЕНКО МАРИНА ВЛАДИМИРОВНА, НЕКРАСОВА АЛИНА АЛЕКСАНДРОВНА.

Год публикации: 2015. Тип публикации: статья научного журнала.

<http://cyberleninka.ru/article/n/issledovanie-metodov-ochistki-vod-ot-zagryazneniy-neftyu-i-nefteproduktami> (<http://cyberleninka.ru/article/n/issledovanie-metodov-ochistki-vod-ot-zagryazneniy-neftyu-i-nefteproduktami>)

[Показать заимствования \(9\)](#)

1.22%

8. Реферат: Аварийные разливы нефти и нефтепродуктов (<http://www.bestreferat.ru/files/69/bestreferat-282069.docx>)

Год публикации: 2016. Тип публикации: реферат.

<http://www.bestreferat.ru/files/69/bestreferat-282069.docx> (<http://www.bestreferat.ru/files/69/bestreferat-282069.docx>)

[Показать заимствования \(6\)](#)

0.98%

9. Доклад: Очистка сточных вод (<http://www.bestreferat.ru/files/93/bestreferat-12893.docx>)

Год публикации: 2016. Тип публикации: реферат.

<http://www.bestreferat.ru/files/93/bestreferat-12893.docx> (<http://www.bestreferat.ru/files/93/bestreferat-12893.docx>)

[Показать заимствования \(5\)](#)

0.85%

10. Выбор метода очистки сточных вод от фенолов
(<http://mobiro.org/downloads/jekologija/167530.zip>)

Год публикации: 2016. Тип публикации: реферат.
<http://mobiro.org/downloads/jekologija/167530.zip>
 (<http://mobiro.org/downloads/jekologija/167530.zip>)
[Показать заимствования \(5\)](#)

— 0.68%

11. Реферат: Выбор метода очистки сточных вод от фенолов
(<http://www.bestreferat.ru/files/67/bestreferat-294967.docx>)

Год публикации: 2016. Тип публикации: реферат.
<http://www.bestreferat.ru/files/67/bestreferat-294967.docx>
 (<http://www.bestreferat.ru/files/67/bestreferat-294967.docx>)
[Показать заимствования \(5\)](#)

— 0.68%

12. Выбор метода очистки сточных вод от фенолов
(http://limej.ru/index.php/home/140-stat/53314-Vibor_metoda_ochistki_stochnih_vod_ot_fenolov.html)

Год публикации: 2016. Тип публикации: реферат.
http://limej.ru/index.php/home/140-stat/53314-Vibor_metoda_ochistki_stochnih_vod_ot_fenolov.html
 (http://limej.ru/index.php/home/140-stat/53314-Vibor_metoda_ochistki_stochnih_vod_ot_fenolov.html)
[Показать заимствования \(5\)](#)

— 0.68%

13. Особенности очистки воды от нефтепродуктов с использованием нефтяных сорбентов, фильтрующих материалов и активных углей
(http://elib.sfu-kras.ru/bitstream/2311/2187/1/10_Veprikova.pdf)

Авторы: Веприкова, Е.В. ; Veprikova, Eugenia V. ; Терещенко, Е.А. ; Tereshchenko, Elena A. ;
 Чесноков, Н. В. ; Chesnokov, Nikolay V. ; Щипко, М.Л. ; Shchipko, Maxim L. ; Кузнецов, Б.Н. ;
 Kuznetsov, Boris N..
 Год публикации: 2010. Тип публикации: статья научного журнала.
http://elib.sfu-kras.ru/bitstream/2311/2187/1/10_Veprikova.pdf (http://elib.sfu-kras.ru/bitstream/2311/2187/1/10_Veprikova.pdf)
[Показать заимствования \(6\)](#)

— 0.59%

14. Сравнительная оценка сорбционной способности активированного угля и цитрогипса по отношению к нефтепродуктам
(<http://cyberleninka.ru/article/n/sravnitel'naya-otsenka-sorbtsionnoy-sposobnosti-aktivirovannogo-uglya-i-tsitrogipsa-po-otnosheniyu-k-nefteproduktam>)

Авторы: Перистый В. А., Перистая Л. Ф., Индина И. В., Япрыцев М. Н..
 Год публикации: 2009. Тип публикации: статья научного журнала.
<http://cyberleninka.ru/article/n/sravnitel'naya-otsenka-sorbtsionnoy-sposobnosti-aktivirovannogo-uglya-i-tsitrogipsa-po-otnosheniyu-k-nefteproduktam> (<http://cyberleninka.ru/article/n/sravnitel'naya-otsenka-sorbtsionnoy-sposobnosti-aktivirovannogo-uglya-i-tsitrogipsa-po-otnosheniyu-k-nefteproduktam>)
[Показать заимствования \(5\)](#)

— 0.57%

Дополнительно

[Значимые оригинальные фрагменты](#)

[Библиографические ссылки](#)

[Искать в Интернете](#)