

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

На правах рукописи

Степанова Светлана Владимировна

ТЕОРИЯ, МЕТОДЫ И ПРИНЦИПЫ ПОЛУЧЕНИЯ
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ
ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕФТИ И ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

1.6.21. Геоэкология

диссертация
на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант:

Шайхиев Ильдар Гильманович

д.т.н., профессор

Казань – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ГЕОЛОГОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ И ПЕРЕРАБОТКИ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	14
1.1. Геоэкологическая оценка воздействия целлюлозосодержащих отходов на окружающую среду	14
1.2. Получение и применение нативных целлюлозосодержащих отходов в качестве сорбционных материалов	18
1.3. Получение и применение модифицированных целлюлозосодержащих отходов в качестве сорбционных материалов	23
1.3.1. Термическая модификация целлюлозосодержащих отходов	23
1.3.2. Химическая модификация целлюлозосодержащих отходов	26
1.3.3. Плазменная модификация целлюлозосодержащих отходов	30
1.3.4. Модификация целлюлозосодержащих отходов под воздействием сверхвысокочастотного излучения	31
1.3.5. Биологические методы модификации целлюлозосодержащих отходов ...	31
1.3.6. Комбинированные сорбционные материалы на основе целлюлозосодержащих отходов	33
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	39
2.1. Характеристика объектов исследования	39
2.2. Методы исследования	44
2.2.1. Методология получения полифункциональных сорбционных материалов	44
2.2.2. Исследование структуры поверхности полифункциональных сорбционных материалов	51
2.2.3. Исследование характеристик полифункциональных сорбционных материалов	51

2.2.4. Методы утилизации отработанных полифункциональных сорбционных материалов	57
2.3. Метрологическая проработка результатов	58
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ УТИЛИЗАЦИИ	
ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ	
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ	
ОЧИСТКИ ВОД ОТ НЕФТИ И ИОНОВ МЕТАЛЛОВ.....	
	59
3.1. Получение полифункциональных сорбционных материалов для ликвидации разливов нефти с поверхности водных объектов	59
3.1.1. Химическая модификация целлюлозосодержащих отходов	59
3.1.2. Физико-химическая модификация целлюлозосодержащих отходов в потоке высокочастотной емкостной низкотемпературной плазмы	69
3.1.3. Термическая модификация целлюлозосодержащих отходов.....	85
3.2. Получение полифункциональных сорбционных материалов для очистки вод от растворенных компонентов нефти и ионов металлов	92
3.2.1. Исследование применения целлюлозосодержащих отходов для очистки вод от растворенной нефти и ионов металлов	93
3.2.2. Исследование применения полифункциональных сорбционных материалов для очистки вод от ионов металлов и растворенной нефти.....	97
3.3. Утилизация и регенерация насыщенных полифункциональных сорбционных материалов	111
ГЛАВА 4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ	
ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ	
СОРБЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ОТ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ И НЕФТИ	
	123
4.1. Построение изотерм процесса адсорбции полифункциональными сорбционными материалами загрязняющих веществ	123
4.2. Определение констант процесса адсорбции ионов металлов и нефти полифункциональными сорбционными материалами	128

4.3. Термодинамические параметры процесса адсорбции ионов металлов и нефти полифункциональными сорбционными материалами.....	136
4.4. Механизм очистки воды от пленок нефти полифункциональными сорбционными материалами.....	140
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПО СПОСОБАМ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	143
5.1. Разработка технических решений по способам производства полифункциональных сорбционных материалов	143
5.2. Критерии и граничные условия применения полифункциональных сорбционных материалов для ликвидации разливов нефти с поверхности воды	147
5.3. Варианты технических решений по использованию полифункциональных сорбционных материалов при ликвидации разливов нефти с поверхности водных объектов.....	148
5.3.1. Локализация и ликвидация разлива нефти в лабораторных условиях	148
5.3.2. Применение полифункциональных сорбционных материалов при ликвидации разливов нефти с водной поверхности	148
5.3.3. Варианты применения полифункциональных сорбционных материалов при ликвидации разливов нефти с водной поверхности.....	154
5.4. Разработка технических решений по применению полифункциональных сорбционных материалов для очистки сточных вод.....	158
5.4.1. Критерии и граничные условия применения исследованных полифункциональных сорбционных материалов для очистки сточных вод	163
5.4.2. Варианты технических решений по применению полифункциональных сорбционных материалов для очистки сточных вод.....	164
5.5. Эколого-экономическая оценка технических решений по утилизации целлюлозосодержащих отходов и применения полифункциональных сорбционных материалов для очистки природных и сточных вод.....	179

5.5.1. Эколого-экономическая оценка технических решений по утилизации целлюлозосодержащих отходов и применения полифункциональных сорбционных материалов для ликвидации разливов нефти.....	179
5.5.2. Эколого-экономическая оценка технических решений по утилизации целлюлозосодержащих отходов и применения полифункциональных сорбционных материалов для очистки сточных вод.....	190
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	203
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....	205
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	206
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	232

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Ежегодно образующееся количество отходов в результате антропогенной деятельности занимает огромные полезные площади, выводя из пользования земли сельскохозяйственного назначения и населенных пунктов, загрязняет почву и наносит ущерб геосфере.

В связи с постоянным увеличением количества валового продукта в сельском хозяйстве и ростом городов необходимо усовершенствование существующих технологий по размещению, хранению и утилизации образующихся целлюлозосодержащих отходов (ЦСО), в частности, отходов зерновых культур (плодовых оболочек злаковых культур - ПОЗК) и порубочных остатков (листовой опад – ЛО).

К главным преимуществам ЦСО относят ежегодную возобновляемость, доступность, низкую стоимость, сравнительную эффективность, а также множество методов безопасной и эффективной утилизации и регенерации с последующей возможностью извлечения адсорбата, который в ряде случаев может являться ценным ресурсом.

Решением проблемы накопления отходов является разработка методологических основ рационального использования биоресурсов, а также геоэкологическое обоснование безопасного использования отходов с целью получения товарного продукта (сорбционных материалов), а также предупреждения и ликвидации загрязнений природной среды. Производство полифункциональных сорбционных материалов (ПСМ) из растительных отходов позволит решить несколько актуальных задач: утилизации отходов, минимизации загрязнения почв, а также улучшения качества водных объектов.

Степень разработанности темы исследования. Вопросы утилизации ЦСО с целью получения СМ для очистки вод от ИМ и нефти исследовались в трудах известных отечественных и зарубежных ученых – Свергузовой С.В., Политае-

вой Н.А., Земнуховой Л.А., Арефьевой О.Д., Ольшанской Л.Н., Шайхиева И.Г., Сомина В.А., Никифоровой Т.Е., Ngah W.S.W., Kumar U., Ray A.B. и др. Однако, как показывает обзор литературы, большинство СМ из ЦСО являются избирательными по отношению к различным группам поллютантов, что делает их узко профилированными и ограничивает возможность широкого применения. К тому же, закономерности, механизмы адсорбции поллютантов ЦСО изучены недостаточно.

Построение методологии утилизации растительных отходов с целью получения ПСМ с заданными свойствами в зависимости от состава загрязненных вод, основанной на исследовании сорбционных характеристик, модифицированных ЦСО, механизма адсорбции загрязняющих веществ (ЗВ), позволит провести геоэкологическое обоснование, оценить экономическую эффективность технических решений по предотвращению загрязнения и минимизации ущерба окружающей среде.

Цель – научное обоснование способов утилизации целлюлозосодержащих отходов для получения полифункциональных сорбционных материалов с заданными свойствами для очистки водных сред от нефти и ИМ, обеспечивающих снижение геоэкологической нагрузки на окружающую среду.

Для достижения цели необходимо решить следующие **задачи**:

- 1) на основании анализа данных по Республике Татарстан выявить условия образования ЦСО и оценить существующие методы переработки растительных отходов в сорбционные материалы с целью снижения геоэкологической нагрузки на окружающую среду;
- 2) исследовать влияние параметров кислотной, плазменной (в потоке высокочастотной емкостной низкотемпературной плазмы пониженного давления и коронного разряда) и температурной обработки ЦСО на структуру и свойства ПСМ, изменение их сорбционных характеристик по отношению к нефти и ИМ, эффективности применения;

3) выявить основные закономерности протекания процессов очистки вод от нефти и ионов железа, меди, цинка, никеля нативными и модифицированными ЦСО;

4) разработать основные технические, технологические и экологические аспекты производства ПСМ на основе модифицированного ЦСО для ликвидации разливов нефти, а также на стадии локальной очистки СВ промышленных предприятий от ИМ и растворенной нефти;

5) провести эколого-экономическую оценку технических решений по утилизации ЦСО.

Область исследования соответствует паспорту научной специальности 1.6.21. «Геоэкология» по пунктам: 6. «Разработка научных основ рационального использования и охраны водных, воздушных, земельных, биологических, рекреационных, минеральных и энергетических ресурсов Земли»; 17. «Ресурсосбережение, санация и рекультивация земель, утилизация отходов производства и потребления, в том числе возникающих в результате добычи, обогащения и переработки полезных ископаемых, строительной, хозяйственной деятельности и эксплуатации ЖКХ. Геоэкологическое обоснование безопасного размещения, хранения и захоронения токсичных, радиоактивных и других отходов».

Научная новизна:

- разработаны теоретические и научные основы рационального использования растительных отходов путем направленного их модифицирования химическим, физико-химическими (в потоке высокочастотной емкостной низкотемпературной плазмы пониженного давления и коронного разряда) и термическими методами с получением СМ с заданными свойствами и обладающими сорбционной активностью к ряду ЗВ (нефть, ИМ), типичных для природных и сточных вод;

- установлено, что обработка растительных отходов растворами кислот увеличивает эффективность удаления пленок нефти с поверхности водных объектов на 15-30 %, в потоке высокочастотной емкостной низкотемпературной (ВЧЕН)

плазмы – на 5 %; при термической обработке отходов при температуре 150 ± 10 °С в присутствии кислорода воздуха – на 15-25 %;

- доказано, что модификация ЦСО слабыми растворами кислот способствует увеличению эффективности удаления ИМ из вод на 7-27 %, в потоке ВЧЕН плазмы – на 5-20 %, униполярного коронного разряда – на 6-12 %, воздействием температуры – на 5-15 %; растворенной нефти не зависимо от метода модификации – на 10 %, по сравнению с нативными образцами;

- на основании проведенного термодинамического и кинетического анализа процессов извлечения ЗВ ПСМ установлены механизмы удаления растворенной нефти и ИМ из вод;

- доказано, что внедрение комплекса разработанных технических решений по утилизации отходов производства и потребления в качестве СМ позволит защитить от загрязнения почву и водные ресурсы, снизить воздействие поллютантов при ликвидации разливов нефти – на природные водные объекты, а на этапе локальной очистки СВ от ИМ и растворенных компонентов нефти – на искусственные экосистемы.

Новизна технических решений по рациональному использованию ЦСО и защиты водных объектов подтверждена тремя патентами РФ на изобретение.

Теоретическая значимость работы:

- разработаны теоретические основы по рациональному использованию ЦСО, основанные на совокупности сорбционных характеристик отходов, критериев и разработке технических решений их применения в качестве ПСМ для очистки вод от нефти и ИМ;

- разработаны методологические подходы к выбору способов утилизации ЦСО в ПСМ и их применения для защиты водных объектов;

- разработаны научные основы рационального использования ЦСО в качестве ПСМ с заданными свойствами в зависимости от состава загрязненных вод;

- дано геоэкологическое обоснование безопасного использования отходов с целью получения товарного продукта, а также предупреждения и ликвидации загрязнений природной среды.

Практическая значимость работы:

- разработаны технические решения по утилизации ЦСО, по производству и применению полученных ПСМ для защиты водных объектов от нефти и ИМ;
- показана и апробирована эффективность применения матов с загрузкой из ПСМ на территории организаций Республики Татарстан для устранения разливов нефти на поверхности водных объектов: НГДУ «Азнакаевскнефть» ОАО «Татнефть» (2013 г.), ЗАО «Предприятие Кара Алтын» (2012 г.), ООО «Карбоннефтесервис» (2015 г.), ООО «ТатНефтеСервис» (2015 г.);
- показана эффективность применения ПСМ в качестве фильтрующих загрузок на стадии локальной очистки СВ на предприятиях Республики Татарстан: филиала АО «Казанское моторостроительное производственное объединение» - Зеленодольский машиностроительный завод (АО КМПО-ЗМЗ) (2016 г.), ПАО «Нижекамскнефтехим» (2020 г.), ООО «Гальванические покрытия» (2020 г.), ООО НПО «Экоэнергомаш» (2021 г.);
- научные результаты внедрены в курс дисциплин при подготовке бакалавров и магистров по направлениям «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биохимии» и «Техносферная безопасность».

Методология и методы исследования. В работе использовались утвержденные методики по определению показателей воды, основных адсорбционных характеристик ЦСО и их модификатов: нефтеемкости, адсорбционной емкости по отношению к ИМ и нефти в динамических и статических условиях и др. Кроме того, проведены исследования поверхности и внутренней структуры СМ на основе ЦСО методами ИК-спектроскопии, элементного и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), ЭПР-спектрометрии, термогравиметрического анализа

(ТГА), с использованием атомно-силовой (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Экспериментальные исследования проводились на базе лабораторий ФГБОУ ВО КНИТУ, ФГАОУ ВО «Поволжский федеральный университет», ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. Шухова», ПАО «Нижнекамскнефтехим», АО КМПО-ЗМЗ.

Положения, выносимые на защиту:

– проведенный анализ данных по количеству образования ЦСО по Республике Татарстан и существующих методов переработки растительных отходов в СМ позволят снизить геоэкологическую нагрузку на окружающую среду;

– определенные значения максимальной адсорбционной емкости для ПОЗК и ЛО по отношению к нефти и ИМ сравнимы с применяемыми в практике водоочистки растительными отходами, что дает возможность рекомендовать их в качестве СМ для защиты водных объектов;

– разработаны теоретические и научные основы рационального использования ЦСО путем направленного их модифицирования (химического, физико-химического и физического), минимального использования материальных и финансовых ресурсов при производстве ПСМ, простотой в использовании, экологичностью;

– определены закономерности протекания процессов очистки вод образцами ПСМ от нефти за счет физического процесса (адгезии), а от ионов железа, меди, цинка, никеля – смешанного процесса (внешней диффузии и ионного обмена);

– предложена методология рационального использования ЦСО – в зависимости от исходного состава СВ осуществляется подбор ПСМ (их комбинации в различных массовых соотношениях) для достижения максимальной эффективности очистки, сопоставимой с промышленными адсорбентами;

- разработаны технические решения и технологические, экологические параметры внедрения процесса производства и применения ПСМ в виде боннов/матов при ликвидации разливов нефти, а также фильтрующей загрузки на стадии локальной очистки СВ от ИМ и растворенной нефти, для снижения техногенной нагрузки на водные объекты;
- разработаны технологии утилизации отработанных ПСМ: для насыщенных ИМ – путем десорбции 1,2 моль/дм³ раствором HCl, а нефтью – трехкратного отжима при давлении 7 кг/м²; с последующим сжиганием при температуре 1100-1200 °С;
- проведена эколого-экономическая оценка технологических решений по утилизации ЦСО в товарные продукты из ПСМ.

Степень достоверности результатов подтверждается достаточным количеством экспериментальных данных, современными методами исследования. Статистический анализ и интерпретация полученных результатов проведены с использованием современных методов обработки информации. Подтверждением правильности полученных результатов является их успешные промышленные испытания.

Апробация результатов исследований. Основные материалы диссертации доложены на конференциях различного уровня, в том числе, на международных научно-технических конференциях: «Техногенная и природная безопасность – ТПБ-2014» (Саратов, 2014), «Хартия земли – практический инструмент решения фундаментальных проблем устойчивого развития» (Казань, 2016), «Наука и образование: проблемы и стратегии развития» (Уфа, 2019), «Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды» (Белгород, 2020), «Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология» (Алушта-Белгород, 2020), «Химия и инженерная экология» (Казань, 2020 и 2021), «Инновационные технологии защиты окружающей среды в современ-

ном мире» (Казань, 2021), «Наука, образование, производство в решении экологических проблем» (Уфа, 2022), «Защита окружающей среды от экотоксикантов: международный опыт и российская практика» (Уфа, 2022) и др.

Публикации результатов: основные положения работы изложены в 42 работах, из них 8 – в журналах, входящих в перечень ведущих рецензируемых научных изданий, 24 – изданиях, индексируемых в международных реферативных базах Scopus, Web of science, Chemical Abstracts, Google Scholar, GeoRef, Agris, трех патентах на изобретение, одной монографии.

ГЛАВА 1. ГЕОЛОГОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ И ПЕРЕРАБОТКИ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.1. Геоэкологическая оценка воздействия целлюлозосодержащих отходов на окружающую среду

Среди образующихся в результате деятельности человека отходов следует выделить огромное количество ЦСО, которое нерационально используется. Большая часть данного вида вторичного материального сырья занимает полезные территории, способствуя загрязнению окружающей среды. При гниении и разложении растительных отходов выделяются метан, сероводород, углекислый газ и др. в атмосферу. Кроме того, образуются такие токсичные соединения как фенолы, полициклические ароматические соединения и т.д., при этом проблема не в том, что они являются ксенобиотиками, а в превышении их нормативных значений на ограниченной территории. Так же при нерациональном природопользовании следует отметить и изменение биоты, существующих экологических систем, появление новых видов флоры и фауны, не свойственных данному месту обитания (паразиты, болезнетворные бактерии и микроорганизмы, грызуны и т.д.).

Следует отметить, что отраслью, где образуется наибольшее количество ЦСО, является сельское хозяйство. Рассматривая отходы сельского хозяйства в России следует отметить, что на растениеводство приходится 54 % объёма сельхозпроизводства, при этом 18,7 % сельскохозяйственных угодий находится в Поволжском экономическом районе [1, 2]. Большая часть посевной площади используется под зерновые и зернобобовые культуры (62 % в 2020 году), в том числе под пшеницу – 34,57 %, ячмень – 16,26 %, овёс – 5,17 %, кукурузу – 6 % [3] (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Отходы (плодовых оболочек злаковых культур) сельскохозяйственных культур по Российской Федерации (тысяч тонн)

Год	Пшеница	Рожь	Ячмень	Овёс	Кукуруза	Гречиха	Рис
2020	21475	593,5	5234	1033	3368,75	223,25	285,25
2019	18613,5	357	5122,5	1106	3570,5	196,5	274,75
2018	18034	479	4233,25	1179,75	2854,75	233	259,5
2017	21501	637,25	5157,5	1364	3302	381,25	246,75
2016	18336,5	637	4491,75	1191,5	3820,5	296,75	270,25
2015	15446,5	521,75	4386,5	1134	3293,25	215,25	277,5
2014	14928	820,25	5111	1318,5	2833	165,5	262,25
2013	13023	840	3847,25	1233	2908,75	208,5	233,75
2012	9430	533	3488	1006,75	2053,25	199,25	263
2011	14060	742,75	4234,5	1333	1740,5	200	264
2010	10377	409	2087,5	805	771,00	84,75	265,25

Как видно из вышепредставленных данных, сельскохозяйственных культур выращивается большое количество, естественно, что образуются отходы на разных стадиях переработки (порядка 3- 15 %) [3].

Исходя из данных таблиц 1.1-1.2, можно судить о том, что ПОЗК пшеницы, ячменя и овса в большом количестве образуются ежегодно. Области их применения разнообразны.

Таблица 1.2 – Количество образующихся плодовых оболочек злаковых культур по Республике Татарстан (тысяч тонн)

Культура	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
Пшеница	6,95	52,65	27,75	23,95	30,4	32,1	40,75	48,4	36,3	41,35	51,6	23,35
Ячмень	3,35	25,25	21,65	10,5	19,55	17,7	18,7	18,3	13,7	15,65	19,5	8,8
Овес	0,55	3,75	2,9	1,95	3,3	2,95	2,75	3,55	2,65	3	3,75	1,7
Итого	40,8	309	246,95	130,85	229	211,8	230,25	234,9	176,1	200,6	250,45	113,25

Например, ПОЗК используют в сельском хозяйстве в качестве корма для жвачных животных, для мульчирования пахотных земель, в косметологической – как компонент косметических средств, в пищевой – как добавка в хлебобулочных изделиях, медицинской – в качестве биологически активных веществ, химической промышленности – для получения целевых продуктов (целлюлозы, фурфурола, пентозанов и др.), как недорогое топливо. Но чаще всего они находятся на территории предприятия, занимая большие площади и способствуя биологическому загрязнению природной среды. Из-за воздействия климатических условий или неправильного длительного хранения заражаются грибковой или бактериальной инфекцией, нарушают существующие экосистемы. Не смотря на низкий класс опасности (V класс – Безвредные. Практически неопасные) данный вид отходов представляет собой биологическую и пожарную опасность.

Следующим ежегодно образующимся многотоннажным отходом является порубочный остаток. К нему относятся ветки от обрезки деревьев, корни старых городских деревьев, деревья на месте будущей стройки, хвоя и листья деревьев, остатки травяного яруса, ветки, шишки и др. Основная его роль – переходить в подстилку в течение года, которая разлагается и входит в круговорот углерода в природе.

Лиственные насаждения дают больше опада, чем хвойные. В Подмосковье, по данным И. А. Банниковой (1967), в сосняках опад составляет 1,3-2,1 т/га, дубняках - 2,3-3,1 и осинниках - 3,1-4,9. Наибольшее количество опада приходится на возраст древостоев 40-60 лет, т. е. на период максимального роста.

Кроме того, следует отметить, что лиственный опад на территории жилых и промышленных объектов экономики вторично загрязняется при обработке дорожных (асфальтовых) покрытий и территории различными реагентами (противогололедных, антипаразитарных, санитарных средств и др.). Данный вид отхода представляет собой опасность для геоэкологических систем и возникает проблема его утилизации.

Оценивая массы листового опада (таблица 1.3), образующегося ежегодно на урбанизированных территориях в Республике Татарстан, можно сказать о существующей проблеме утилизации отхода порубочного.

Таблица 1.3 – Масса листового опада по Республике Татарстан

Город РТ	Масса листового опада, т								
	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
Казань	443,49	443,49	443,49	443,49	991,38	1100,83	1100,83	1133,00	1188,00
Набережные Челны	6050,00	6050,00	6050,00	6050,00	6050,00	6050,00	6050,00	6050,00	1936,80
Нижнекамск	827,75	827,75	715,00	715,00	715,00	715,00	715,00	715,00	715,00
Заинск	343,75	343,75	255,75	237,33	237,33	237,33	237,33	237,33	237,33
Чистополь	121,00	121,00	54,45	54,45	54,18	54,18	54,45	117,98	121,00
Елабуга	231,00	231,00	113,58	87,73	45,38	74,25	54,18	51,70	49,50
Зеленодольск	693,00	693,00	700,15	700,15	700,15	700,15	700,15	700,15	700,15
Бугульма	128,07	128,07	103,95	103,95	103,95	103,95	103,95	103,95	161,15
Лениногорск	233,17	233,17	66,00	232,10	232,10	393,80	393,80	393,80	1320,00
Альметьевск	1950,36	1950,36	4142,22	4142,22	4142,22	4152,86	4150,11	4155,25	4155,25
Азнакаево	178,75	178,75	368,50	822,25	833,25	822,25	833,25	833,25	833,25
Нурлат	20,90	20,90	17,33	11,00	11,00	27,50	46,75	55,39	61,46
Бавлы	995,50	995,50	995,50	526,79	1210,00	552,48	50,05	50,05	1210,00
Арск	31,90	31,90	62,92	869,00	198,00	652,85	202,68	202,68	250,25
Буинск	236,50	236,50	610,78	1045,00	1045,00	1045,00	1045,00	1045,00	1045,00
Агрыз	7,15	7,15	11,00	33,00	33,28	52,25	8,80	198,00	200,53
Мамадыш	1861,75	1861,75	9,63	154,00	154,00	154,00	154,00	41,25	132,00
Менделеевск	101,75	101,75	165,00	225,50	241,18	243,93	172,70	20,35	26,40
Мензелинск	50,60	50,60	225,50	0,00	0,00	233,75	55,00	225,50	104,20
Тетюши	27,50	27,50	70,40	76,18	71,50	74,25	78,10	78,10	192,50
Лаишево	13,75	13,75	13,75	13,75	10,18	15,79	15,79	15,79	15,79
Болгар	110,00	110,00	14,58	19,53	16,50	14,03	14,03	14,85	14,85
Итого	14658	14657	15209	16562	17095	17470	16236	16438	14670

Следует отметить, что в городских условиях при депонировании и захоронении растительных отходов на урбанизированных территориях происходит процесс биодеструкции ЦСО и диагенез, в процессе длительного формирования почв, разложения сложных органических веществ растений. В результате анаэробных процессов начинают образовываться различные газы (CH_4 , CO_2 , H_2S и пр.), при разложении лигнина появляются токсичные низкомолекулярные продукты распада (фенолы, метанол, карбоновые кислоты), формируются тяжелые

структуры полициклических ароматических углеводородов и возрастает содержание легких полиаренов [4-9].

Учитывая высокую токсичность данных соединений и способность ингибировать рост растений, накопление их в почве может приводить как к деформации процесса почвообразования, так и к нарушению функционирования природных экосистем в целом.

Данные ПОЗК и ЛО входят в перечень отходов производства и потребления, в состав которых входят полезные компоненты, захоронение которых запрещено.

Следовательно, разработка методологии утилизации ЦСО с получением товарного продукта (ПСМ) позволит решить ряд геоэкологических задач: ресурсосбережения, рационального использования природных ресурсов, снижения техногенной нагрузки на литосферу и гидросферу.

Далее рассмотрим существующие методы исследования по получению сорбционных материалов из ЦСО для применения в практике очистке вод от органических и неорганических веществ.

1.2. Получение и применение нативных целлюлозосодержащих отходов в качестве сорбционных материалов

Использование отмерших материалов имеет несколько преимуществ, потому что нет необходимости к росту, не требуется питательная среда, к тому же эти материалы доступны как отходы или побочные продукты, обладают большей адсорбционной способностью, при взаимодействии с мертвой клеткой, ингибиторы метаболизма не влияют на аккумуляцию металлов и радионуклидов.

Механизм адсорбционного процесса на мертвом растительном СМ включает ряд явлений: хемосорбцию, комплексообразование, адсорбцию-комплексообразование на поверхности и в порах, ионный обмен, микроосаждение, образование гидроксидов металлов на поверхности и поверхностную адсорбцию [10, 11].

Поэтому, изыскание методов по применению данного вида отходов в качестве СМ для очистки вод от различного вида загрязняющих веществ является решением актуальных проблем: загрязнения объектов литосферы и гидросферы техногенными отходами [12].

Наличие целлюлозы в структуре растительных отходов позволяет их рассматривать в качестве основы для СМ и фильтрующей загрузки [13] при очистке вод от нефти и нефтепродуктов (НП). Чаще всего на стадии глубокой доочистки применяют в качестве фильтрующей загрузки АУ, однако, их потенциал развитой структуры микро- и мезопор в процессе сбора нефти не реализуется [14].

Рассмотрим, какие есть исследования по очистке вод от ИМ, нефти и продуктов ее переработки (органических соединений) отходами зерновых культур (типичных хлебных злаков – пшеницы, ржи, овса, ячменя; просовидных – проса, риса, кукурузы; гречишных и их комбинаций) в мировой практике.

Следует отметить, что тематики исследований больше посвящены удалению ИМ и органических соединений из водных растворов отходами риса и кукурузы. При этом рассматриваются не только ПОЗК, но и солома, отруби и т.д., то есть крупнотоннажные отходы растениеводства.

Например, ряд работ посвящены изучению поглотительных свойств рисовой соломы, шелухи, отрубей по отношению к различным загрязняющим веществам.

В частности, исследовано влияние скорости протекания модельной воды, содержащей ионы Cu^{2+} и Pb^{2+} , на адсорбционные свойства измельченной рисовой соломы. Для процесса адсорбции применялась динамическая модель Талоса при различных скоростях и концентрациях для определения параметров колонки [15].

Кроме того, показано, что рисовую солому возможно использовать для удаления селенатов из дренажных вод [16]. Процесс протекает в две стадии: вначале происходит микробиологическое восстановление Se(VI) до Se(IV) и затем флокуляция и осаждение на поверхности рисовой соломы.

Впоследствии показано, что плодовые оболочки зерен риса (ПОЗР) являются эффективным СМ, а также и по отношению к ионам Cu^{2+} , Cd^{2+} , при этом максимальная сорбционная емкость составила 9,72 мг/г при рН = 8,6 температуре 20 °С, а для ионов Zn^{2+} 12,41 мг/г. В работе исследованы влияние времени контакта, дозировки адсорбента, рН среды на динамику процесса, рассчитаны термодинамические параметры [17-20].

Предварительная подготовка методом сушки до остаточной влажности 7 % позволяет увеличить сорбционную емкость пшеничной соломы при удалении металлоорганических соединений из вод методом фильтрации [21]. Определенно, что очистка вод от ионов свинца позволяет снизить их концентрацию на 85 %, а по ионам меди сорбционная емкость составила 11,4 мг/г [22].

Для ликвидации разливов НП на малых реках предложено применение измельченной соломы злаковых растений, а также перегораживающего устройства, заполненного пшеничной соломой. Показано, что степень очистки зависит от уровня начального загрязнения (слабый – 2,7 %, средний – 58 %, сильный – более 95 %) [23].

На основе ячменной соломы разработаны СМ для удаления радиоактивных веществ из СВ [24].

Предложено использование в качестве СМ плодовые оболочки зерен гречихи (ПОЗГ) [25], в различных соотношениях – 0,5 кг на 1 кг НП и 0,25 кг на 1 кг НП (максимальная эффективность очистки около 70 %), с последующей утилизацией (сжигание или отжим НП на фильтр-прессе).

Известно, что в процессе обработки и переработки древесины образуется такой отход, как кора деревьев, которая способна удалять из водных сред ИМ [26, 27].

Изучены адсорбционные свойства коры сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*) по отношению к ионам Au^{3+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Ir^{4+} , Rh^{3+} , Ru^{4+} . Сорбционная емкость по названным ИМ составила: 0,4 (Au^{3+}), 1,7 (Pd^{2+}), 1,0 (Pt^{2+}), 0,8 (Pt^{4+}), 0,45 (Ru^{4+}), 0,55 (Rh^{3+}), 0,4 (Ir^{4+}) ммоль/дм³. Для извлечения ИМ из насыщенного СМ предложено сжигание [28].

Предложено [29] использование коры дерева семейства бобовых *Tamarindus indica* для адсорбции ионов хрома (VI) из водных растворов. Установлено, что при снижении значения pH среды с 5 до 1, сорбционная емкость образцов по ионам Cr(VI) возрастает с 33 до 99 %. Найдено, что при дозировке адсорбента 1 г/дм³ и pH = 2, равновесная адсорбционная емкость продукта составила 70 мг/г при 30 °С.

Применение в качестве фильтрующей загрузки древесных опилок, сосновой коры позволяет эффективно удалить ионы Pb²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Cr⁶⁺, Cd²⁺ из водных растворов [30]. Показано, что за один цикл очистки концентрация ионов цинка и никеля снижается на 70 % [31].

Исследован СМ на основе опилок Гималайского кедра по отношению к ионам Cd(II). Определено, что наибольшая эффективность очистки 97 % достигнута при экспозиции 8 мин значения pH = 4-8. Процесс очистки происходит за счет взаимодействия ионов Cd²⁺ с C(O)O- и -NH₂ группами, входящими в состав биополимеров. Рекомендовано проведение десорбции отработанного СМ 0,1 М раствором HCl [32].

Применение в качестве СМ ЛО дерева рода Манго (*Magnifera indica*) по отношению к ионам хрома (VI) позволило достигнуть адсорбционной емкости 250,23 мг/г при значении pH = 2 и T = 40 °С [33].

Предложено применять листья *Myrica esculenta* в виде порошка для удаления ионов Cu²⁺ из загрязненных СВ, при этом при pH = 6 концентрация ИМ снизилась на 88,98 % [34-35].

Рассмотрены следующие сельскохозяйственные отходы: скорлупа арахиса, жом сахарной свеклы, кожура авокадо, скорлупа пекана, пшеничные отруби и банановая кожура, – как адсорбенты для извлечения ионов свинца и хрома из водных растворов. Наилучшие значения по эффективности очистки достигнуты при использовании в качестве СМ пшеничных отрубей по отношению к ионам свинца (89 %) [36].

Предложено применение ПОЗЯ, околоплодников редьки и арахиса для удаления нефти на твердой поверхности путем рассеивания механическими или

пневматическими устройствами. В качестве метода регенерации рекомендовано использовать отжим, а утилизации – биоразложение под действием микроорганизмов [37].

Проведено сравнение ряда отходов из ЦСО. Наибольшей нефтепоглощаемостью обладают СМ - кукурузные початки, зерновые отходы, ПОЗГ от 7,2 до 14,1 г/г, наименьшей – скорлупа грецкого ореха, березовый уголь и АУ – от 1,3 до 2,1 г/г. Изучена кинетическая зависимость сорбционной емкости СМ в зависимости от времени контакта с нефтью. Максимальная сорбция нефти осуществляется сразу в первые минуты, после чего СМ в течении испытываемого времени (30 мин) способен удерживать поглощенную нефть. Установлено, что наибольшая эффективность очистки составила 89 % для СМ на основе стержней кукурузных початков [38].

Исследована адсорбционная активность твердых промышленных (отходов коксового производства) и сельскохозяйственных отходов (ПОЗГ) по отношению к растворенным органическим соединениям. Исследована седиментационная устойчивость суспензии отходов коксового производства. Показано, что коэффициент очистки при использовании ПОЗГ практически не зависит от концентрации ЗВ в исходном растворе. Последующее окисление насыщенного поллютантом СМ в условиях сверхкритического водного окисления обеспечивает полную утилизацию и СМ, и адсорбированных веществ с получением очищенной воды и избыточной энергии, что позволит решить проблему очистки СВ, содержащих органические соединения [39].

Также оценивалось использование в качестве СМ ионов Zn^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} из водных сред соевых бобов, рисовой соломы, шелухи хлопковых семян и отходов сахарного тростника. Показано, что наилучшими свойствами СМ обладают шелуха соевых бобов и хлопковых семян, а рисовая солома и отходы сахарного тростника имеют худший показатель [40].

СМ из сосновой коры позволяет очистить воду от НП на 90 %. Установлено, что в результате его применения концентрация ЗВ снизилась от 214 мг/дм³ до 34 мг/л, а из скорлупы грецких орехов – 51,9 мг/дм³ [41].

Исследование очистки СВ текстильного производства, содержащего ионы Fe, Cr, Cu, Pb, Mn и Zn в концентрации 3,81; 1,35; 1,70; 0,17; 0,75 и 0,73 мг/дм³, соответственно, отходами ЦСО: ПОЗР, опилками, кожурой лимона и яичной скорлупой (соотношение СМ:СВ 20 г: 1 дм³), показало, что наибольшая эффективность достигнута при использовании порошка из яичной скорлупы или опилок [42].

Предложена комбинация СМ из отходов сельского хозяйства и лесной промышленности для удаления ионов Pb²⁺ из водных сред [43].

Рассмотрена возможность использования отходов пищевой (ПОЗП и подсолнечника) и деревообрабатывающей промышленности (опилки и стружка) в качестве СМ НП. Рассчитаны эффективность очистки, сорбционная емкость, насыпная плотность, определена гидрофобность используемых СМ. Показано, что эффективность очистки модельных вод от машинного масла для ПОЗП составила 81,4 %, подсолнечника – 75,6 %, стружки – 93,6 %, опилок – 88,4 % и терморасширенного графита – 63,0 % [44].

1.3. Получение и применение модифицированных целлюлозосодержащих отходов в качестве сорбционных материалов

Применение ЦСО в модифицированном виде позволяет расширить спектр загрязняющих веществ, содержащихся как в сточных, так и природных водах.

1.3.1. Термическая модификация целлюлозосодержащих отходов

С целью образования пористой структуры СМ предложена термическая обработка ПОЗР. Проведены эксперименты по извлечению природным полимером из отходов риса из модельных вод ионов Fe²⁺, Mn(VII), Zn²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ и Pb²⁺

[45]. Другими авторами отмечено, что ионы Cu^{2+} лучше удаляются немодифицированными ПОЗР в динамических условиях [20].

Учитывая огромные объемы образующихся ПОЗР, возможно получение из них СМ ИМ в виде углей. Проведение кислотно-щелочного гидролиза и/или термообработки образцов ПОЗР позволяет получить СМ для удаления ионов Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} из водных растворов. Содержание углерода в полученных образцах изменялось в диапазоне 0,01 - 81 %, а SiO_2 – 12 – 99 %. Найдено, что величина удельной поверхности СМ составляла 110 – 410 м²/г. Поглощительная способность СМ по отношению к названным ИМ исследовалась в интервале концентрации от 5 до 300 мг/дм³. Наилучшие результаты достигнуты по ионам Cu^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} при термообработке образцов ПОЗР при 300 и 500 °С, а для ионов Fe^{3+} – после двухстадийной обработки при 300 и 600 °С [46, 47].

Из ПОЗР методом окислительного обжига получены образцы диоксида кремния с содержанием 95,0 – 99,9 % в зависимости от условий подготовки сырья и температуры обработки. Значение удельной поверхности изменялось в интервале 6–230 м²/г, диаметр пор варьировался в диапазоне 4,4–129,9 нм. Полученные образцы исследовались в качестве СМ для извлечения ионов Cu^{2+} и Mn^{2+} из модельных вод [48].

Карбонизация поверхности ПОЗР при температуре 650-700 °С, а также в среде CO_2 при 300-800 °С, увеличивает число пор, эффективность очистки от нефти и НП, плавучесть повышается до 90-95 %, снижает водопоглощение [49].

Предложено использование кукурузных кочерыжек для очистки водных сред от ионов Ni^{2+} путем предварительного измельчения образцов до размеров частиц 3-5 мм и обжига при температурах от 150 до 300 °С в течение 30 минут. Проведенные эксперименты в динамических условиях (соотношение кукурузных початков: модельная воды = 0,8) привело к удалению ионов никеля из модельных вод до 97 % [50].

Предложен новый фильтрующий многослойный СМ [51], который состоит из комбинации термообработанной ПОЗП с модифицированным хлопкосодержащим пухом, что позволяет очищать СВ от нефти и НП на 99 % [52].

Получение АУ из отходов переработки ячменя [53] показало возможность его применения в качестве СМ для очистки вод от красителей и НП.

Для расширения ассортимента углеродных СМ предложено получать их путем карбонизации бинарных композиций опилок сосны с рядом смолообразных продуктов углепереработки. Новые материалы показали высокую сорбционную активность по отношению к бензолу (419 мг/г) и йоду (54 %) [54]. Кроме того, обработка образцов кислотами, диметилформамидом, мочевиной [55, 56], гидроксидом натрия и термической модификацией увеличивает эффективность очистки вод по отношению к ИМ, а также НП и ПАВ [57].

Карбонизация (до 400 °С и 800 °С) образцов СМ на основе древесных отходов, обработанных хлоридами цинка и железа, позволяет получить пористый металл-углеродный композит, с помощью которого возможно удалять ионы золота, платины и палладия из хлоридных растворов [58].

Путем термохимической активации получены активированные угли на основе ЛО [59], изучено влияние рентгеноструктурных параметров СМ на их адсорбционные свойства. Для увеличения сорбционных свойств отходов на основе ЛЦСМ предложено использовать их комбинации для очистки воды от ИМ.

Предложен композиционный материал на основе хитозана и термообработанного обмолота проса (30 %). Проведены микроструктурные исследования полученных материалов, которые показали, что добавка термообработанного обмолота проса увеличивает пористость материала и, как следствие, сорбционную емкость. Рассчитаны экономические показатели производства композиционных СМ и предложены их способы утилизации [60].

В качестве модифицирующего агента, повышающего сорбционную емкость растительных отходов на основе опилок и ПОЗП, исследовалась температура по отношению к ионам Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} [44] и Cu^{2+} [61].

1.3.2. Химическая модификация целлюлозосодержащих отходов

Новые СМ получены путем модификации ПОЗР гидроксилэтилидендифосфоновой и нитрилотриметилентрифосфоновой кислотами. Образец, обработанный последней кислотой, показал наилучшие результаты по извлечению ионов золота. Максимальная адсорбционная способность может достигать $3,25 \pm 0,07$ ммоль/г [62].

Предварительная обработка ПОЗР 0,1 % растворами минеральных кислот (соляной, азотной) позволяет использовать полученные образцы для очистки вод от ионов Mn(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Fe(III) [63].

Изучена кинетика сорбции ИМ (Co^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Mn^{2+}) СМ на основе производного фитиновой кислоты, полученного из отходов производства риса (мучки) [64]. Наибольшие величины степени извлечения (99,9 - 97,4 %) в условиях равновесия наблюдаются при сорбции ионов Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и Cd^{2+} . Показано, что во всех случаях кинетика сорбции ИМ исследуемым фитиновым СМ наилучшим образом описывается моделью псевдovторого порядка.

Химическая модификация стеблей кукурузы и других растений растворами кислот при нагреве позволяет получить СМ для извлеченных ИМ из СВ, при этом удаляются летучие и водорастворимые вещества из них [65].

Исследовалась адсорбция ионов Cr(VI) из водных растворов с использованием химически обработанных растворами NaOH, ацетона и HCl початков кукурузы (*Zea mays*). Изучено влияние различных параметров, таких как размер и доза СМ, pH, время контакта и концентрация исходного ИМ, необходимых для установления равновесной адсорбции ионов Cr(VI). Доза СМ, обеспечивающая максимальное процентное удаление (23,7 %), составила 0,3 г, а при максимальном поглощении металла 0,5 г (14,2 мг/г) - 0,3 г. Определено, что изотерма Ленгмюра и кинетическая модель псевдо второго порядка лучше всего соответствуют экспериментальным данным [66].

При модифицировании отрубей путем ввода фосфатных групп получен СМ [67], позволяющий удалять катионы Zn^{2+} , Cr^{6+} , Cr^{3+} и другие ИМ. Регенерация его кислотой позволяет полностью восстановить сорбционные свойства.

Модифицирование измельченной пшеничной соломы раствором $NaHCO_3$ при $pH = 7$ позволяет получить СМ для очистки вод от ионов мышьяка [68].

Модификация измельченной ячменной соломы до размеров 0,2–1,0 мм метанолом и лимонной кислотой при значении $pH=5$ позволяет получить СМ для очистки вод от ионов Zn^{2+} [58] и НП [69].

Авторами предлагается ряд СМ на основе лузги подсолнечника и ПОЗГ. Показано, что наибольшей эффективностью обладает материал из лузги подсолнечника, последовательно обработанный $HCl_{конц}$ и 33 %-ным раствором $NaOH$. При этом эффективность адсорбции по отношению к ионам железа, марганца, меди составляет 90,8 %, 91,5 и 93,5 % соответственно, сорбционная емкость по йоду и метиленовому голубому превосходит АУ на 10 %. Полученный СМ рекомендован в качестве промышленного при производстве фильтров для очистки питьевой воды [70].

Этими же авторами проведено сравнение сорбционной емкости ПОЗГ и лузги подсолнечника по отношению к ИМ, фенолу и белкам. При этом, лучшие результаты по эффективности адсорбции ИМ достигнуты при использовании СМ из лузги подсолнечника, подвергнутого кислотнo-щелочной обработке – в среднем 50-93 %, водорастворимым органическим примесям – 30-40 %, который показывает результаты на 40 % выше, чем АУ [71].

Также на основе ПОЗГ получен новый СМ с добавлением лузги подсолнечника. Образцы СМ получали первым способом, включающим ряд последовательных операций: обработку нативных образцов дистиллированной водой при 90 °С, водным раствором C_2H_5OH (1:1), $HCl_{конц}$ и раствором $NaOH$. Исследование адсорбционной способности модификатов по отношению к НП показало, что лучшим является СМ из ПОЗГ, полученный первым способом, при этом он не уступает промышленным образцам [72, 73].

Изучение сорбционной ёмкости ПОЗР и ПОЗГ по отношению к растворенным и эмульгированным НП показало лишь 12,3-43,6 %, достигая наибольшего значения для ПОЗР. Показано, что после обработки ПОЗР оксалатом аммония достигнутая степень очистки составила 69,9 % [74].

Сами по себе древесные опилки и кора деревьев являются материалами с невысокими сорбционными характеристиками [75], поэтому предлагаются различные виды их модификации. Модифицирование коры осуществляли методом фенолформальдегидной конденсации с использованием ряда катализаторов серной и азотной кислот, гидроксида натрия. Максимальное значение по эффективности очистки от ИМ проявилась у коры всех пород, модифицированной в присутствии щелочного катализатора. Катионы Zn^{2+} и Pb^{2+} сорбируются лучше, чем другие катионы всеми препаратами коры; хуже всего извлекаются из растворов катионы Cu^{2+} .

Обработка химическими реагентами коры пихты сибирской (*Abies sibirica*) позволяет снизить концентрацию ионов меди в очищенной воде до 13,57 мг/г, что позволяет расширить ассортимент СМ, используемых в качестве фильтрующей загрузки для доочистки гальваностокков [76].

Разработан адсорбент путем химической обработки коры сосны приморской (*Pinus pinaster*) растворами HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄, лимонной и уксусной кислот, NaOH. Проведенными экспериментами определено, что большей адсорбционной ёмкостью обладают образцы, обработанные раствором NaOH. Процесс адсорбции изучался в различных условиях, а именно для определения размера частиц (в диапазонах от 0,088 до 0,149 и от 0,250 до 0,595 мм). Изотермы равновесия показали, что адсорбция Cr(III) сильно зависит от размера частиц. Согласно модели Ленгмюра, максимальная адсорбционная способность Cr (III) увеличивалась с 17,15 до 31,40 мг/г по мере уменьшения диапазона частиц. Экспериментальные эффективности удаления Cr (III) в зависимости от дозировки СМ были хорошо предсказаны уравнением баланса массы для процесса адсорбции периодического действия в сочетании с изотермой равновесия [77].

Рассматривалась возможность увеличения сорбционной емкости коры сосны австрийской (*Pinus nigra*) за счет обработки раствором NaOH по ионам Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} до 13–20 мг/г, а также и для другого вида сосны калабрийской (*Pinus brutia*) по отношению к ионам Pb^{2+} [78, 79].

Для очистки вод от Cr (VI) СМ из древесных опилок предлагается подщелачивание водных растворов от $\text{pH} = 2,75$ до $\text{pH} = 6,0$, что увеличивает эффективность и способствует экономии реагентов [80].

Предложена очистка водных растворов от ионов хрома и цинка путем восстановления в кислой среде при различных дозировках древесных опилок, значениях pH и температурах [81].

Модификация опилок бука ангидридом для увеличения количества карбоксильных групп до 3 ммоль/г, увеличивает эффективность очистки от ионов меди до 95 % [82].

Гидрофобизация древесных опилок осины, клёна и сосны парафинами, полученными из резервуарных (в количестве 5 %) и пробковых нефтешламов (в количестве 1 %), позволяет улучшить эксплуатационные свойства промышленных нефтесорбентов с поверхности воды [83, 84].

Химическая модификация древесных опилок и жома сахарного тростника с использованием этилендиаминтетрауксусного диангидрида позволяет достигнуть сорбционной емкости для модельных вод по отношению к ионам Zn^{2+} до 80 мг/г, производственных СВ – 47 мг/г [85].

Получены новые СМ на основе лузги подсолнечника, ПОЗГ и мякоти тыквы. Показано, что наилучшими сорбционными свойствами обладают образцы из лузги подсолнечника, последовательно обработанные $\text{HCl}_{\text{конц}}$ и 33 %-ным раствором NaOH, в отношении ИТМ (до 93 % $\text{Fe}_{\text{общ}}$, до 91 % Mn^{2+} и до 90 % Cu^{2+}) и органических токсикантов, что не уступает современным промышленным адсорбентам [70].

Обработка ячменной соломы карбонатом кальция позволяет достигнуть сорбционной емкости от 4,3 до 15,2 мг/г от ионов Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} ; эксперименты проведены в статических и динамических условиях [86].

Применение фитосорбентов ФС-728 (древесные опилки) и ФС-745 на основе рисовой шелухи, модифицированных фосфорнокислыми и первичными аминогруппами, позволяет извлекать ИМ (Co^{2+} , Cr(III), Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} из водных растворов в диапазоне рН = 3-9 и со временем установления адсорбционного равновесия 10 минут. Десорбция ИМ осуществляется разбавленными растворами неорганических кислот [87].

Показано, что эффективность адсорбционной очистки от ионов Cd(II) ЛО плодового дерева семейства Миртовых (*Syzygium cumini*) достигает 98 % [88], а для древесного растения, вид рода Азадирахта, (*Azadirachta indica (Neem)*) – с 8,8 % при рН = 4,0 до 70,0 % при рН = 7,0 и 93,6 % при рН 9,5, причем более высокие значения в щелочной среде были связаны с удалением путем осаждения [89].

Исследования по изучению сорбционных свойств ЛО индийского кораллового дерева (*Erythrina variegata*) по отношению к ионам Zn^{2+} показали, что увеличение значения рН с 1 до 6 способствует росту данного показателя на 17 % [90]. Для ионов Cr(VI) наблюдается обратная картина – увеличивается 97-98 % с понижением значений рН до 2 при исследовании возможности использования в качестве СМ коры акации белой (*Acacia albida*) и листьев вечнозеленого дерева эвклеи Шимпера (*Euclea schimperi*) [91].

1.3.3. Плазменная модификация целлюлозосодержащих отходов

Модификация полимерных материалов в потоке высокочастотной низкотемпературной емкостной плазмы широко используется в различных отраслях промышленности с целью придания гидрофобных или гидрофильных свойств объектам и улучшения их сорбционных характеристик.

Так обработка частиц оксида кремния (50-250 нм) в потоке ВЧЕН плазмы (8-10 г/с) позволяет получить фильтрующий материал, применение которого показало, что концентрация НП в пробах не превышает значений ПДК [92].

Модификация же ПОСР позволяет получить СМ, который на 97-98 % очищает воду от нефти и фенолов [93- 95].

Обработка поверхности СМ на основе рисовой лузги и гречневой шелухи в высокочастотных плазменных установках пониженного и атмосферного давления позволяет получить СМ, обладающий сорбционной емкостью 3-10 г/г [96].

1.3.4. Модификация целлюлозосодержащих отходов под воздействием сверхвысокочастотного излучения

Исследована модификация рисовой соломы методом микроволновой обработки с целью получения СМ для удаления ИМ. При СВЧ нагреве в присутствии 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты синтезирован гидрогель на основе СМ. Адсорбционная емкость полученного образца для ионов Cu^{2+} , Pb^{2+} и Fe^{3+} составила 86,21, 102,04 и 33,56 мг/г, соответственно. Отмечено, что микроволновое нагревание приводит к повышению пористости гидрогеля и может сократить время синтеза на 88,33 %; содержание геля повысилось на 7,46 % выше по сравнению с обычным нагревом [97].

1.3.5. Биологические методы модификации целлюлозосодержащих отходов

Найдено, что [98] адсорбционное поглощение ПОЗР ионов Fe^{3+} , Zn^{2+} и Cu^{2+} из СВ рудника носит эндотермический характер, изотермы сорбции соответствуют уравнениям Ленгмюра. Определено, что более 99 % ионов Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} и более 95 % ионов Cu^{2+} удалялось этим сорбентом при повышении значения pH на 2 единицы. Эксперименты показали, что в воде, предварительно очищенной ПОЗР, хорошо развиваются сульфатредуцирующие бактерии *Desulfotomaculum nigrificans*. При этом биоразложение сульфатов в присутствии сульфатредуцирующих бактерий и рисовой шелухи, при добавлении углерода и азота, возрастает с 21 % до 40 % и даже до 73 %. Предложено ИМ десорбировать из рисовой шелухи 1 М водным раствором HCl.

Предложено использование ПОЗГ и ПОЗЯ в качестве адсорбционной поверхности и биостимулятора для деструкции НП нефте- и углеводородокисляющими микроорганизмами из десяти культур в СВ. При этом наблюдалось увеличение эффективности очистки СВ от НП по параметру БПК₅ и ХПК. Наивысшие параметры достигнуты при применении в качестве органического субстрата ПОЗГ [99].

Проведение предварительных экспериментов с тремя культурами нефтеокисляющих микроорганизмов, адсорбированных на гранулах с ПОЗГ, показало снижение концентрации НП в воде на 66 %, с ПОЗЯ доходило до 56,17 %, а со свободными культурами – не более 27,3 %. Как видно из полученных данных, ПОЗГ является активным биостимулятором жизнедеятельности углеводородокисляющих микроорганизмов, чем ПОЗЯ (в ее состав входит наименьшее количество углеводов, липидов) [100].

Исследование биотрансформации НП углеводородокисляющими микроорганизмами под влиянием СМ на основе растительных отходов при удалении эмульгированной нефти с поверхности воды показало эффективность их применения в течение 21 суток (%): ПОЗГ - 98,2, торфа - 86,4; ПОЗЯ – 80,2 и шелухи кукурузы – 55, без адсорбентов с микроорганизмами – 21-34 %, а без адсорбентов и микроорганизмов – не превышает 3,1 % [101].

Проведены также эксперименты по получению СМ на основе древесных опилок, на поверхности которого иммобилизованы углеводородокисляющие микроорганизмы, с целью их применения в практике очистки природных водных объектов при аварийных разливах НП, биоремедиации нефтезагрязненных земель и т.д. [102].

Разработан биологический способ получения СМ методом аэробного сбраживания отходов от переработки риса, плесневых грибков, порошкообразного угля и воды [103], который удаляет из СВ не только ИМ, но и неприятные запахи.

1.3.6. Комбинированные сорбционные материалы на основе целлюлозосодержащих отходов

Для увеличения степени очистки водных объектов от НП при ликвидации аварийных разливов до 16 кг/кг, срока и эксплуатации хранения СМ, предлагается применять ПОЗГ (до 50 % мас.) совместно с пенополиуретаном [104-106].

Добавление коры и окорки осины (содержание коры и древесины 1:1) и осиновых опилок, коры сосны и бересты березы в структуру СМ на основе полистирольного пенопласта увеличивает нефтеемкость исходных образцов на 35-40 % мас. Получение древеснополистирольного волокнистого материала с выходом 95-98 % масс., содержащего окорку осины (32-40 % мас. фракцией 0,5-1,0 мм), проводилось в процессе взрывного автогидролиза (при температуре 130 °С, времени обработки 60 мин, давлении 3 МПа). Показано, что все исследованные древесно-полистирольные СМ по нефтепоглощению, степени отжима нефти и плавучести сравнимы с промышленными нефтесорбентами [107].

Кроме того, предложен [108] комбинированный СМ на основе измельченной высушенной травы, соломы, резиновой крошки и полиэтилена в виде порошка для очистки водных объектов от НП [109]. Полученный СМ обладает удобством при использовании, надежностью при локализации нефтяного пятна и высокой эффективностью.

С целью увеличения эффективности очистки вод от различных ЗВ предложены модификации поверхности растительных отходов различными способами (химическими, физическими, механическими и т.д.).

Авторами предложена модификация поверхности образцов ПОЗР карбонатом натрия с целью применения для удаления ионов Cd^{2+} концентрацией 10 мг/дм³ в динамических условиях. Исследовано влияние скорости протекания и начальной концентрации ионов Cd^{2+} в растворе. Для десорбции ионов Cd^{2+} предлагается использовать 0,01 М HCl [110]. Последовательные механическая, химическая (винной кислотой), температурная обработки ПОЗР увеличивают сорбционную емкость Cu^{2+} до 29 мг/г, а Pb^{2+} до 108 мг/г [111].

После термической и плазменной модификации ПОЗР [112] можно применять в качестве СМ для очистки вод от нефти и фенолов [93], НП [94].

Следующим широкоиспользуемым отходом растениеводства в качестве СМ являются отходы кукурузы. Получение из кукурузных кочерыжек СМ путем химического и термического модифицирования для очистки загрязненных природных и СВ от ИМ [113], их измельчение позволяет хорошо удалять из водных растворов ИМ [114], а наибольшая эффективность достигнута для ионов Cu^{2+} и Cd^{2+} . На увеличение адсорбционной емкости стержней кукурузных початков по отношению к ионам Zn^{2+} и Ni^{2+} из водных растворов влияет время контактирования [115].

Исследовано применение кукурузной шелухи и ПОЗР для удаления ионов Pb^{2+} из водного раствора. Образцы использовались в нативной форме, а также после пиролизной и химической (раствором ZnCl_2) модификации. Площадь поверхности и катионообменная способность химически обработанных СМ значительно выше (до 90 %), чем у нативной шелухи. Для описания процесса адсорбции подходят модели Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича [116].

Работы Собгайда Н.А. и её соавторов направлены на увеличение сорбционных свойств ПОЗП по отношению к ионам Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} путем различных модификаций: термообработки при 300 °С в течение 20 мин, 0,2 Н раствором соляной кислоты, а также комбинированием термической и химической обработки, в том числе и магнитной обработкой композиционного материала на основе данного отхода злаковых культур [117]. Данными учеными также проведен ряд исследований по подбору фильтрующей загрузки для извлечения данных ИМ из СВ при следующем соотношении компонентов, масс. %: внешний слой – хлопкосодержащие отходы 20 %; внутренний слой – целлюлозосодержащие отходы 80 % (ПОЗП), с целью предотвращения уноса последней [118].

Разработан комбинированный СМ на основе смеси отходов керамического производства и отходов переработки (обмолота проса, шелухи подсолнечника

или пшеницы) от ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , с последующей доочисткой фитосорбентами *Lemna minor* и эйхорнии *Eichhornia* [119].

Последовательная обработка соломы овса (измельчение, сушка при температуре 95 °С, модификация в слабом растворе HCl) способствует применению СМ для очистки дренажных СВ свалок от ионов Cr(III) и Cr(VI) с исходной концентрацией 0,1 ммоль/дм³ [120]. Установлено, что при увеличении значения рН от 4 до 6, эффективность очистки вод от ионов Cr(VI) снижается до 11 %, а Cr (III) – возрастает до 91 %.

Применение совместной термической (пиролиз) и химической (добавление тетрафторбората аммония) модификации [121] оболочек проса позволило увеличить адсорбционную емкость по НП с 0,2 до 5,5 г/г [122-124].

Предложен способ получения СМ из калийуглеродсодержащего сырья (ПОЗГ) с термообработкой при 460-700 °С, а также в потоке ВЧЕН плазме, при котором эффективность очистки от нефти достигла 98 % [125].

Измельчение до размеров от 10 до 100 мм корковой части коры деревьев хвойных пород после экстракции горячей водой показало, что сорбционная способность по отношению к ИМ выше по сравнению с нативными материалами [126].

Методом карбонизации и парогазовой активации, совмещенных в одном реакционном объеме, получены углеродные СМ из бурого угля, отходов лесозаготовки березовой и осиновой древесины, гидролизного лигнина, коры лиственницы сибирской [127]. Рекомендовано применение зерненных и порошкообразных СМ для очистки СВ химических и нефтехимических предприятий, как от органических соединений, так и от ионов меди и хрома. Концентрации ЗВ соответствуют нормативам для сброса СВ в систему городской канализации для последующей доочистки.

На основе лузги семян подсолнечника и ПОЗГ разработаны новые СМ в результате проведения химической и термической модификации [128, 129].

Известен способ получения СМ для удаления нефти и масляных пятен [130] на основе соломы пшеницы, льна, и других отходов сельского хозяйства, которые подвергают измельчению до размеров 50 мм, смешению со смолами, термической обработке при 150-230 °С, формовке в маты.

Показано, что перспективные и экономически выгодные СМ можно изготавливать из отходов агропромышленного комплекса, что позволит одновременно решить сразу две проблемы: очистку воды и утилизацию отходов. С учетом исходных характеристик сырья исследована возможность переработки его в углеродные СМ путем обработки 3-х % раствором серной кислоты и карбонизацией в муфельной печи. Образцы подвергались обработке 3 % – ным раствором H_2SO_4 в течение 15 минут. Более эффективным способом модификации данных отходов явилась карбонизация, необходимая для придания гидрофобности обработанной лузги и увеличения сорбционной емкости. Термообработка сырья проводилась в муфельной печи при температуре 300-350 °С в течение 20 минут. Эффективность удаления НП для опилок, обработанных химическим путем, составила 74 %; для ПОЗЯ – 69 %. Нефтеемкость, для термообработанных опилок составила 80 %, для термообработанной ПОЗЯ – 89 % [131].

Таким образом, существующие методы переработки ЦСО в СМ для очистки вод: механические (измельчение), физические (сушка, обжиг, карбонизация, радиация), химические (растворами кислот и оснований, солей, гидрофобизирующими агентами, органическими растворителями), физико-химическими (в потоке высокочастотной низкотемпературной плазмы, микроволновой), биологические (сульфатредуцирующие бактерии, нефте- и углеводородокисляющими микроорганизмы, аэробное сбраживание) и комбинированные, – прошли только лабораторные исследования, то есть не до конца апробированы, что не позволяет их применять в практике водоочистки.

Как показывает обзор литературных источников, большинство СМ из ЦСО являются избирательными по отношению к различным группам поллютантов, что делает их узко профилированными и ограничивает возможность широкого

применения. К тому же, закономерности, механизмы адсорбции поллютантов ЦСО изучены недостаточно.

Построение методологии утилизации растительных отходов с целью получения ПСМ с заданными свойствами в зависимости от состава загрязненных вод, основанной на исследовании сорбционных характеристик, модифицированных ЦСО, механизма адсорбции ЗВ, позволит дать геоэкологическое обоснование, оценить экономическую эффективность технологических решений по предотвращению загрязнения и освобождения полезных площадей земель и минимизации ущерба окружающей среде.

Цель – научное обоснование способов утилизации целлюлозосодержащих отходов для получения полифункциональных сорбционных материалов с заданными свойствами для очистки водных сред от нефти и ИМ, обеспечивающих снижение геоэкологической нагрузки на окружающую среду.

Для достижения цели необходимо решить следующие **задачи**:

1) на основании анализа данных по Республике Татарстан выявить условия образования ЦСО и оценить существующие методы переработки растительных отходов в сорбционные материалы с целью снижения геоэкологической нагрузки на окружающую среду;

2) исследовать влияние параметров кислотной, плазменной (в потоке высокочастотной емкостной низкотемпературной плазмы пониженного давления и коронного разряда) и температурной обработки ЦСО на структуру и свойства ПСМ, изменение их сорбционных характеристик по отношению к нефти и ИМ, эффективности применения;

3) выявить основные закономерности протекания процессов очистки вод от нефти и ионов железа, меди, цинка, никеля нативными и модифицированными ЦСО;

4) разработать основные технические, технологические и экологические аспекты производства ПСМ на основе модифицированного ЦСО для ликвидации

разливов нефти, а также на стадии локальной очистки СВ промышленных предприятий от ИМ и растворенной нефти;

5) провести эколого-экономическую оценку технических решений по утилизации ЦСО.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Республика Татарстан относится к регионам, в которых развиты нефтедобывающая, нефтеперерабатывающая, химическая, нефтехимическая и другие отрасли промышленности, а также сельское хозяйство. Поэтому сама идея вторичного применения ЦСО для производства СМ более дешевого, из-за снижения затрат на логистику, транспортные расходы, не уступающего по адсорбционной емкости традиционным сорбентам, является актуальной, позволяющей решить ряд геоэкологических проблем.

2.1. Характеристика объектов исследования

Для обоснования *объектов исследования* первоначально выбраны различные ЦСО, оценены их характеристики как СМ и нефтеемкость (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Характеристики ЦСО

ЦСО	Параметры				
	Плаву- честь, %	Насыпная плотность, г/см ³	Влажность, %	Водопо- глоще- ние, г/г	Нефтеем- кость, г/г
Ботва огурцов	20,00	0,40	0,1	4,35	2,87
Ячневая мучка	30,5	0,40	0,25	5,71	4,77
Рапс	49,2	0,6	4,25	3,41	2,23
Пивная дробина	46,0	1,00	4,00	2,75	2,57
ПОЗП	97,9	0,12	3,70	6,00	5,85
Льняная костра	58,42	0,105	6,60	2,10	6,20
Березовый опад	57,5	0,08	9,98	7,90	7,24
Тополиный опад	63,1	0,07	8,34	6,90	8,89
Дубовый опад	44,5	0,06	10,06	8,47	5,44
СЛО	59,70	0,08	10,01	6,14	10,56

Как видно из данных таблицы 2.1, наибольшим значением нефтеемкости обладают льняная костра, ПОЗП и смешанный ЛО. Исследования с льняной кострой проведены рядом авторов (Шайхиев И.Г., Хасаншина Э.М.). Поэтому в данной работе в качестве СМ для очистки вод от пленок нефти рассматривались плодовые оболочки злаковых культур (ПОЗК): пшеницы (ПОЗП), овса (ПОЗО), ячменя (ПОЗЯ), – а также листовой опад (ЛО): березы (БО), тополя (ТО), дуба (ДО), смешанный (СЛО), состоящий из опада березы – $35\pm 5\%$, тополя – $31\pm 5\%$, липы – $10\pm 5\%$, клена – $10\pm 5\%$, прочих – $14\pm 5\%$). Определен их компонентный состав (таблица 2.2) и проведены ИК-спектроскопические исследования (рисунки 2.1-2.4).

Таблица 2.2 – Компонентный состав ЦСО

Компонент, %	ПОЗЯ	ПОЗО	ПОЗП	БО	СО	ДО
Целлюлоза	42,30	65,27	45,67	25,88	15,00	13,00
Лигнин	5,25	3,41	32,33	28,40	27,00	21,00
Пентозаны	42,57	21,18	16,79	19,00	30,35	28,17
Влажность	8,15	7,34	4,73	17,54	17,49	19,62
Зольность	1,73	2,80	0,48	1,18	1,16	1,21
Дубильные вещества	0,00	0,00	0,00	8,00	9,00	17,00
Эфирное число (ЭЧ), мл КОН/г	0,29	1,39	1,53	8,456	8,344	8,456
Кислотное число (КЧ), мл КОН/г	3,65	17,39	19,01	0,784	0,448	0,784

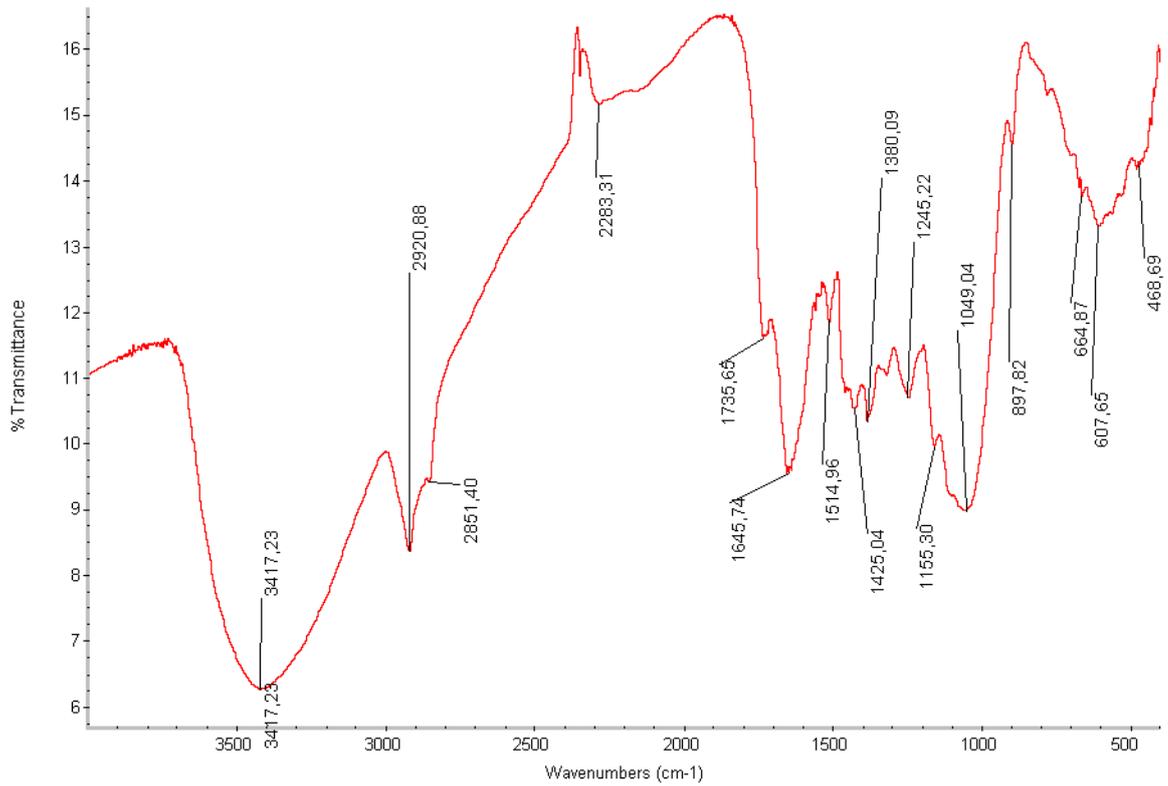


Рисунок 2.1 – ИК спектр плодовых оболочек зерен пшеницы

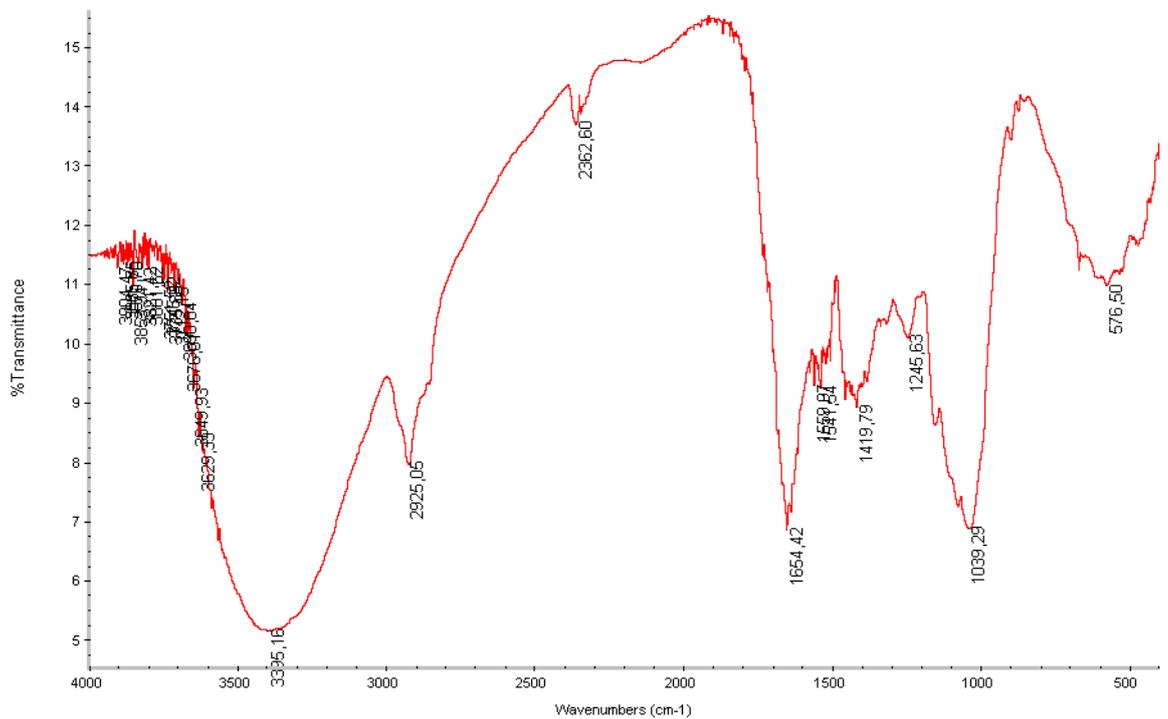


Рисунок 2.2 – ИК спектр плодовых оболочек зерен ячменя

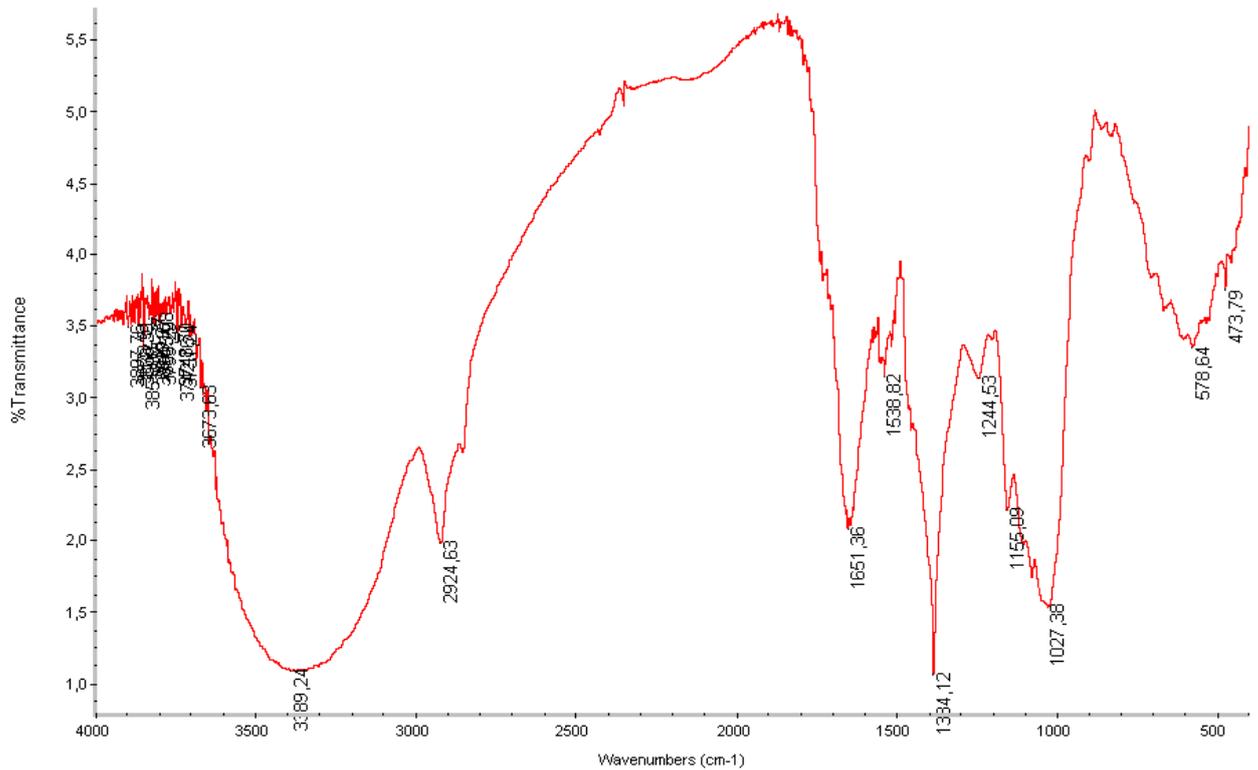


Рисунок 2.3 – ИК спектр плодовых оболочек зерен овса

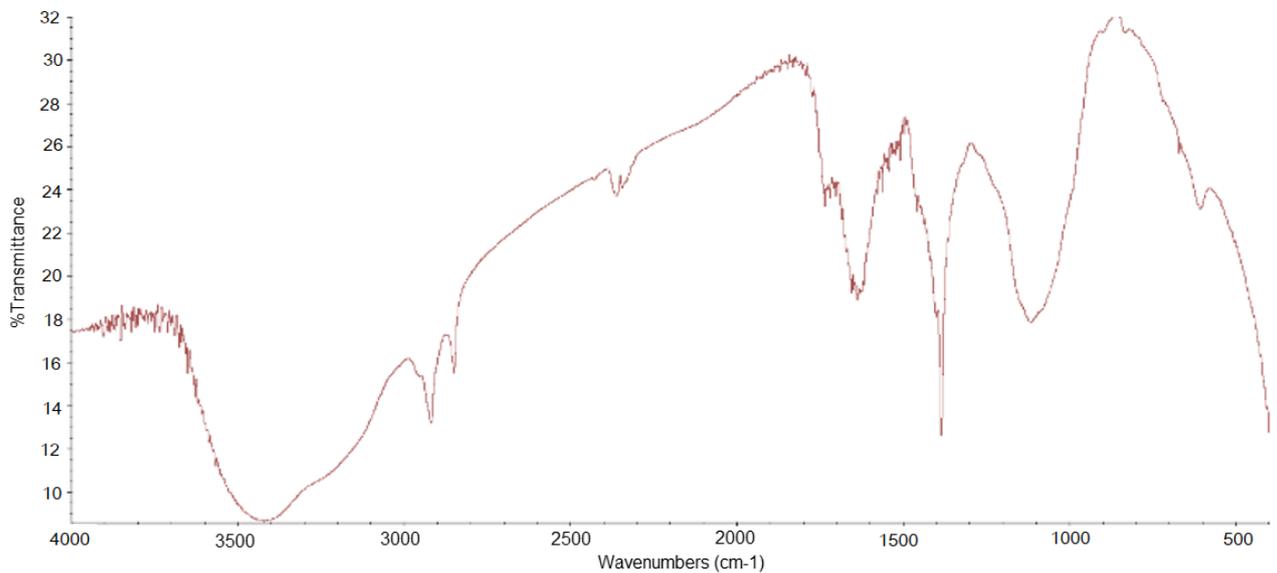


Рисунок 2.4 – ИК спектр березового опада

Следует отметить во всех спектрах (рисунков 2.1-2.4) присутствуют выраженные пики характерные для целлюлозы: область $3700-3100\text{ см}^{-1}$ - $\nu_{\text{O-H}}$, участвующих в меж- и внутримолекулярных Н-связях; $3000-2800\text{ см}^{-1}$ - $\nu_{\text{C-H}}$ в метиле-

новых и метильных группировках; 1635 см^{-1} - $\delta_{\text{H-O-H}}$ колебания кристаллизационной воды; $1500\text{-}900\text{ см}^{-1}$ – различные колебания С-Н-, С-О- и О-Н- связей, колебания гликозидной связи и глюкопиранозного кольца; $860\text{-}400\text{ см}^{-1}$ – колебания пиранозного кольца и деформационные для –ОН групп.

Образцы целлюлозы, полученной из ПОЗК, изучались с помощью сканирующего электронного микроскопа (рисунок 2.5). Из рисунка 2.5 видно, что в структурной организации целлюлозы присутствуют различные уровни как макро-, так и микрофибриллы, которые состоят из кристаллических (упорядоченных) цепей, так и аморфных областей. Следует отметить, что в высших растениях доля упорядоченных цепей меньше, в ней содержатся разупорядоченные участки.



Увеличение в 100 раз (шаг 100 мкм)



Увеличение в 150 раз (шаг 300 мкм)

Рисунок 2.5 – Изображение целлюлозы, полученной из образцов ПОЗК

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных показано, что присутствие целлюлозы, лигнина, образующих каркас из клеточных стенок растений, обуславливает наличие микро- и макропор в структуре ЦСО, что позволяет их использовать в качестве СМ для поглощения нефти. Наличие гидроксильных, карбоксильных и эфирных /карбонильных групп дает возможность применения ЦСО для очистки вод от ИМ.

Предметами исследования являются методология и принципы утилизации ЦСО с получением ПСМ с заданными свойствами для защиты водных объектов от различного вида ЗВ (нефти, ионам железа, меди, цинка и никеля) – модельные воды, содержащие плавающую и растворенную нефть (таблица 2.3), ионы железа, меди, цинка и никеля, как индивидуально, так и совместно, а также СВ предприятий ПАО «Нижнекамскнефтехим», ПАО «Казаньоргсинтез», филиала АО «Казанское моторостроительное производственное объединение» - Зеленодольский машиностроительный завод (АО «КМПО» - ЗМЗ), , ООО «Гальванические покрытия», ООО «ЭкоЭнергоМаш».

Отбор, подготовка и анализ проб воды проводились по утвержденным методикам.

2.2. Методы исследования

2.2.1. Методология получения полифункциональных сорбционных материалов

Получение ПСМ производилось химической (кислотной), физико-химической (в потоке ВЧЕН плазмы в разных средах и электрическим разрядом коронного типа), термической обработкой ЦСО путем подбора технических и технологических параметров.

Химическая модификация целлюлозосодержащих отходов

При проведении химической модификации брались разные навески ЦСО в зависимости от насыпной плотности каждого образца. В качестве модификаторов применялись 0,5, 1 и 3 % растворы CH_3COOH , H_2SO_4 , HCl , HNO_3 . Соотношение между растворами кислот и навесками составляло 1:20, 1:100. Время контактирования 5, 15, 30, 45 и 60 минут.

В результате полученным образцам присвоено обозначение ПСМ₁.

Кроме того, проводились исследования по влиянию температуры при проведении химической модификации ЦСО на сорбционную способность ПСМ₁. Нагрев колб с раствором модификатора и ЦСО при постоянном перемешивании проводился на водяной бане при температуре 75 ± 5 °С.

После контактирования в течение 1 ч (рис. 2.6), пробы отфильтровывались, образцы промывались до нейтрального значения рН и высушивались до постоянной массы при температуре 100 ± 5 °С.



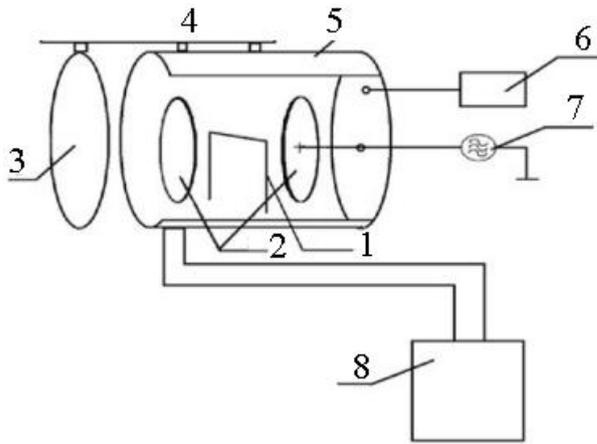
Рисунок 2.6 – Модификация образцов ЦСО растворами кислот

Физико-химическая модификация целлюлозосодержащих отходов

Модификация целлюлозосодержащих отходов в потоке высокочастотной емкостной низкотемпературной плазмы пониженного давления

Модификация ЦСО в потоке ВЧЕН плазмы проводилась на установке (рисунок 2.7), при режимах, указанных на рисунке 2.8.

В результате полученным образцам присвоено обозначение ПСМ₂.



- 1 – рамка для фиксации образца;
 2 – ВЧ-электроды,
 3 – колпак вакуумной камеры,
 4 – консоль для открытия крышки вакуумной камеры,
 5 – вакуумная камера,
 6 – система подачи и регулировки плазмообразующего газа,
 7 – ВЧ-генератор,
 8 – откачная система

Рисунок 2.7 – Схема ВЧЕН плазменной установки

Ре- жим	Входные параметры модификации						
	ПОЗК*	ЛО**	Р, Па	I _a , А	U _a , кВ	t, мин	Q, г/сек
1 ^{*/**}	Аргон-воздух (АВ) (70:30)	Аргон-воздух (70:30)	26,6	0,6	7,5	1	0,06
2 ^{*/**}	Воздух	Воздух					
3 ^{*/**}	Аргон-пропан (АП) (70:30)	Аргон-пропан (70:30)					
4 ^{*/**}	Пропан-бутан (ПБ) (70:30)	Аргон					
5 ^{*/**}	Пропан-бутан (70:30)	Аргон	13,3	0,5	7,5	1	0,02
6 ^{*/**}	Воздух	Воздух					
7 ^{*/**}	Аргон – воздух (70:30)	Аргон – воздух (70:30)					
8 ^{*/**}	Аргон – пропан (70:30)	Аргон – пропан (70:30)	26,6	0,8	7,5	30	0,06
9 ^{*/**}	Аргон – воздух (70:30)	Аргон – воздух (70:30)					
10 ^{*/**}	Аргон- пропан (70:30)	Аргон- пропан (70:30)					

* – режим обработки поверхности ПОЗК;

** – режим обработки поверхности ЛО

Рисунок 2.8 – Режимы обработки поверхности образцов ЦСО ВЧЕН плазмой пониженного давления: Р – давление, I_a – сила тока на аноде, U_a – напряжение на аноде, t – время, Q – расход плазмообразующей среды.

Модификация целлюлозосодержащих отходов в поле униполярного коронного разряда

Установка для обработки в униполярном коронном разряде и ее схема изображены на рисунках 2.9 и 2.10.

Определялись наиболее оптимальные параметры обработки ЦСО в поле униполярного коронного разряда путем варьирования $U_{\text{пол}}$ 10, 20, 30, 40 кВТ при $t_{\text{пол}} = \text{const}$, а затем изменялось время 15, 30, 45 и 60 с при $U_{\text{пол}} = \text{const}$. Электрическое напряжение 0,313 кВ, напряженность электрического поля 19,6 кВ/м, электрический заряд 0,172 мкКл/м².



Рисунок 2.9 – Установка для обработки в униполярном коронном разряде

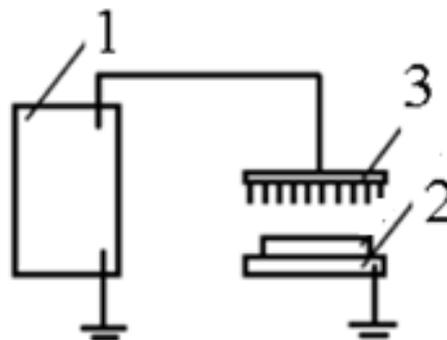


Рисунок 2.10 – Схема установки для обработки в униполярном коронном разряде: 1 – генератор; 2 – диэлектрик; 3 - коронирующий электрод

В результате полученным образцам присвоено обозначение ПСМ₂.

Термическая модификация целлюлозосодержащих отходов

Термическая обработка образцов ПОЗК массой 20 г проводилась в сушильном шкафу с принудительной конвекцией (рисунок 2.11), которая обеспечивает равномерность температуры по объему устройства, при температуре 150-160 °С в течение 15-20 минут.



Рисунок 2.11 – Сушильный шкаф с принудительной конвекцией
В результате полученным образцам присвоено обозначение ПСМ₃.

Примеры образцов ПСМ представлены на рисунках 2.12 и 2.13.



ПСМ₁ (ПОЗО + H₂SO₄)



ПСМ₂ (ПОЗО + ПБ)



ПСМ₃ (ТПОЗО)

Рисунок 2.12 – Образцы ПСМ из ПОЗК

Таким образом, все образцы ЦСО после модификации предложено обозначить следующим образом (таблицы 2.3 и 2.4).

Таблица 2.3 – Обозначения образцов ПОЗК

Образец	Модификатор	Плодовые оболочки зерен овса	Плодовые оболочки зерен ячменя	Плодовые оболочки зерен
ПСМ	Нативный	ПОЗО	ПОЗЯ	ПОЗП
ПСМ ₁	Серная кислота	ПОЗО + H ₂ SO ₄	ПОЗЯ + H ₂ SO ₄	ПОЗП + H ₂ SO ₄
	Азотная кислота	ПОЗО + HNO ₃	ПОЗЯ + HNO ₃	ПОЗП + HNO ₃
	Соляная кислота	ПОЗО + HCl	ПОЗЯ + HCl	ПОЗП + HCl
	Уксусная кислота	ПОЗО + CH ₃ COOH	ПОЗЯ + CH ₃ COOH	ПОЗП + CH ₃ COOH
ПСМ ₂	В потоке ВЧЕН плазмы в среде аргона с воздухом в соотношении 70:30	ПОЗО + АВ	ПОЗЯ + АВ	ПОЗП + АВ
	В потоке ВЧЕН плазмы в среде пропана с бутаном в соотношении 70:30	ПОЗО + ПБ	ПОЗЯ + ПБ	ПОЗП + ПБ
ПСМ ₃	Температура 150±10 °С	ТПОЗО	ТПОЗЯ	ТПОЗП



ПСМ (СЛО)

ПСМ₁ (СЛО + H₂SO₄)

Рисунок 2.13 – Образцы ПСМ из СЛО

Таблица 2.4 – Обозначения образцов ЛО

Образец	Модификатор	Березовый опад	Тополиный опад	Смешанный листовой	Дубовый опад
ПСМ	Нативный	БО	ТО	СЛО	ДО
ПСМ ₁	Серная кислота	БО + H ₂ SO ₄	ТО + H ₂ SO ₄	СЛО + H ₂ SO ₄	ДО + H ₂ SO ₄
	Азотная кислота	БО + HNO ₃	ТО + HNO ₃	СЛО + HNO ₃	ДО + HNO ₃
	Соляная кислота	БО + HCl	ТО + HCl	СЛО + HCl	ДО + HCl
	Уксусная кислота	БО + CH ₃ COOH	ТО + CH ₃ COOH	СЛО + CH ₃ COOH	ДО + CH ₃ COOH
ПСМ ₂	В потоке ВЧЕН плазмы в среде аргона с воздухом в соотношении 70:30	БО + АВ	ТО + АВ	СЛО + АВ	ДО + АВ
	В потоке ВЧЕН плазмы в среде аргона с пропаном в соотношении 70:30	БО + АП	ТО + АП	СЛО + АП	ДО + АП
	Электриче- ский разряд коронного типа	БО+КО	–	СО+КО	ДО+КО

2.2.2. Исследование структуры поверхности полифункциональных сорбционных материалов

Исследование структуры, морфологии поверхности нативных и обработанных образцов ЦСО проводилось методами инфракрасного спектроскопического анализа, атомно-силового, сканирующего электронного, оптического и сканирующего зондового микроскопа, методом тепловой десорбции аргона (метод БЭТ), тангенциальным методом, диэлектрической спектрометрии, рентгеноструктурным анализом, термогравиметрией, рентгеноспектральным флуоресцентным методом, методом электронного парамагнитного резонанса.

2.2.3. Исследование характеристик полифункциональных сорбционных материалов

Определение основных адсорбционных характеристик ЦСО и ПСМ проводилось согласно методикам, представленным в [133], а качественного и количественного состава ЦСО и ПСМ – методикам, указанным в [134].

Определение нефтеемкости (водопоглощения)

В чашки Петри, заполненные сорбатом, помещались в латунные боксы массой 1 г ЦСО (рисунок 2.14). Образец с поглощенным сорбатом извлекался через определенные промежутки времени 1, 3, 5, 15, 30, 45 и 60 минут. После стекания избыточного количества нефти, ЦСО взвешивался на лабораторных весах.

Нефтеемкость определялась по формуле:

$$H = \frac{m_{\text{погл.}}}{m_{\text{сорб}}},$$

где $m_{\text{погл}}$ – масса поглощенного сорбата, г; $m_{\text{сорб}}$ – масса ЦСО, г.

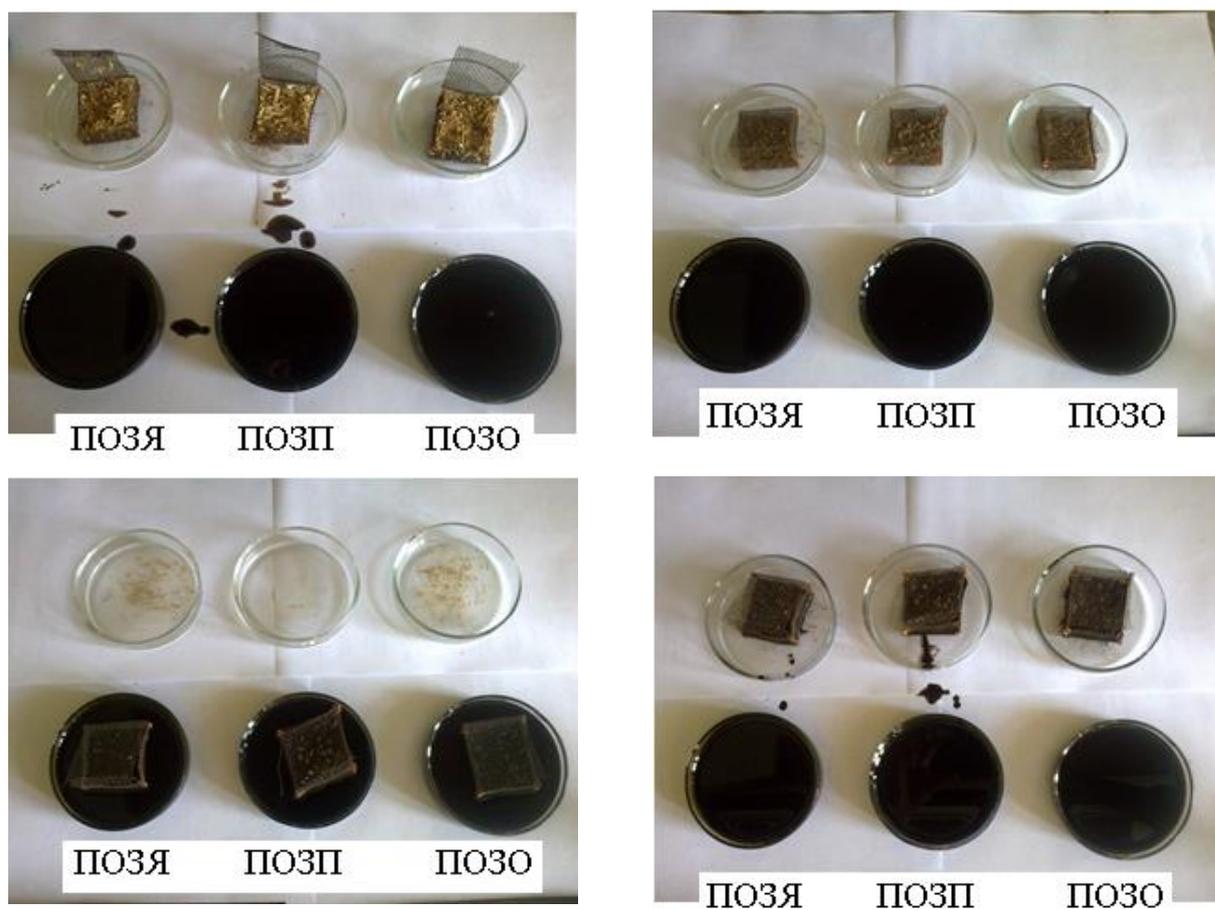


Рисунок 2.14 – Эксперимент по определению нефтеемкости ЦСО

Определение нефтепоглощения

В чашки Петри наливалось 50 см^3 воды. Для имитации нефтяного загрязнения на водную поверхность приливалось $0,5, 1, 2, 3, 5$ и 7 см^3 нефти. Затем 1 г исследуемого ЦСО в латунном боксе наносился на поверхность загрязненной воды. Для определения оптимального времени сорбции, образцы выдерживались $1, 3, 5, 15, 30, 45$ и 60 минут (рисунок 2.15). Далее они взвешивались на аналитических весах лабораторных весах марки ВЛТ-150П после стекания избыточного количества поглощенных НП и воды.

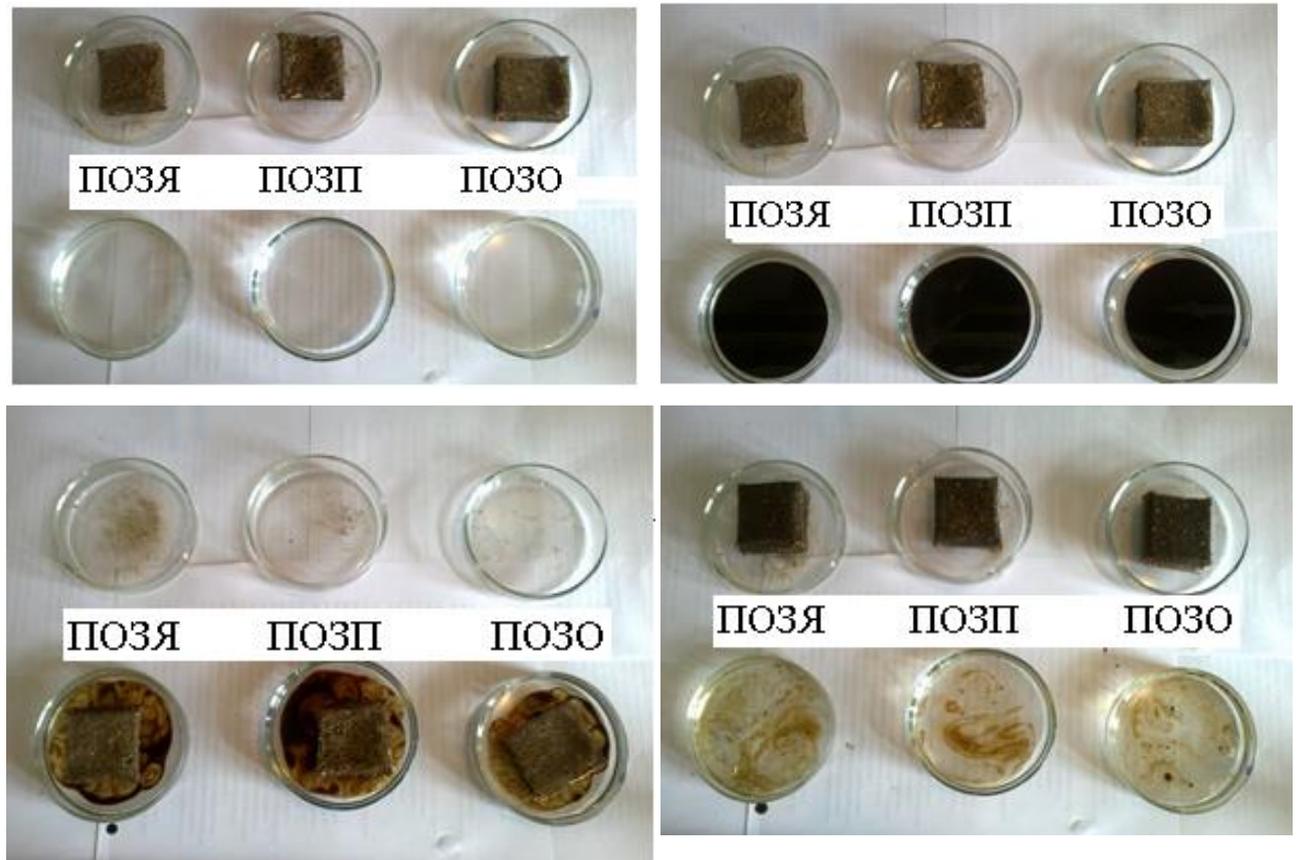


Рисунок 2.15 – Эксперимент по определению нефтепоглощения ЦСО

Определение плавучести

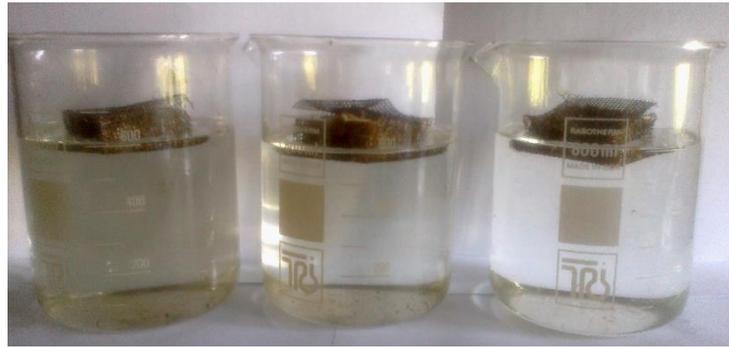
Измерение плавучести образцов производилась двумя способами. На первом этапе определялась плавучесть образцов в течение 72 часов. Для этого в стаканы на 800 см^3 помещались образцы ПСМ массой 1 г россыпью. По истечении трех суток измерялась масса образцов (после высушивания), которые находились на плаву.

Так как при локализации и ликвидации сбора нефти с поверхности воды возникнут трудности с нанесением ПСМ (какая то часть будет унесена ветром при рассыпании, какая то унесена течением, какая то утонет), то во втором случае измерялась плавучесть образцов в виде матов, заполненных ПСМ₁ (рисунок 2.16). В данном случае плавучесть образцов ухудшилась.

ПОЗЯ

ПОЗП

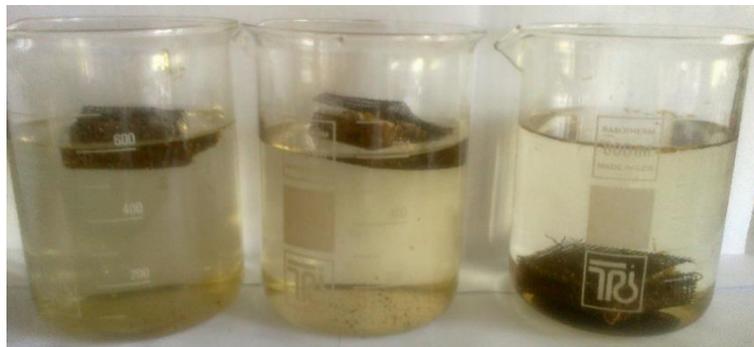
ПОЗО



В начале эксперимента



Через 50 минут



Через 70 минут



Через 110 минут

Рисунок 2.16 – Ход эксперимента по определению плавучести образцов ПСМ

Следовательно при производстве бонов/матов из ПСМ необходимо наличие оболочки, которая бы не впитывала нефть при сборе, а также плавучего элемента.

Определение адсорбционной емкости полифункциональных сорбционных материалов в статических условиях по отношению к растворенным ионам металлов и нефти

В конические колбы помещалась модельная вода, содержащая различные концентрации растворенных компонентов нефти, помещался образец ЦСО в соотношении 1:100 (рисунок 2.6). После контактирования в течение различного периода времени ЦСО удалялся, а в фильтратах определялись остаточные концентрации нефтепродуктов [ПНД Ф 1:2:4.168, ПНД Ф 14.1:2.116] .

В конические колбы помещалась модельная вода концентрацией ионов Ni (II), Fe (II) и (III), Cu (II) и Zn (II)) от 20 до 4000 мг/дм³, и образец ЦСО в соотношении 1:100 (рисунок 2.6). После контактирования в течение 0,5, 1, 2, 3 и 5 часов ЦСО удалялся, а в фильтратах определялись остаточные концентрации ИМ [132, ПНД Ф 14.1.46, ПНД Ф 14.1:2:4.48, ПНД Ф 14.1:2:4.60, ПНД Ф 14.1:2:4.50].

По полученным значениям рассчитывалась адсорбционная емкость (A) исследуемых материалов и строились изотермы при различных равновесных концентрациях ИМ.

Определение адсорбционной емкости полифункциональных сорбционных материалов в динамических условиях по отношению к растворенным ионам металлов и компонентам нефти

Для проведения экспериментов по определению динамической обменной емкости ПСМ по отношению к ИМ и растворенным нефтепродуктам использовалась установка, представленная на рисунке 2.17.

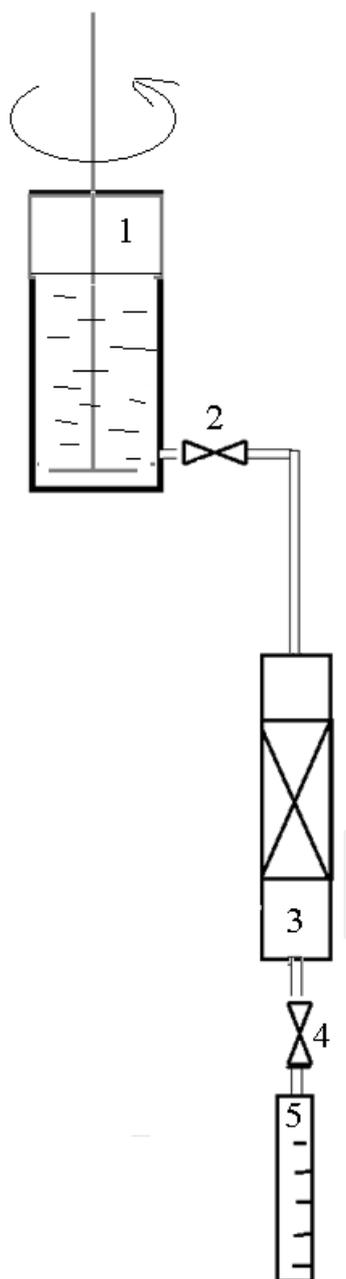


Рисунок 2.17 – Лабораторная установка проведения эксперимента в динамических условиях

В емкости 1 объемом 5 дм^3 готовилась загрязненная вода (концентрация ИМ 100 мг/дм^3 или нефти $0,06 \text{ мг/дм}^3$). В течение одного часа проводилось перемешивание содержимого для равномерного распределения концентрации загрязняющих веществ.

В виде фильтрующей загрузки исследовались образцы ПСМ с различной высотой загрузки 5; 10; 15 см, плотностью загрузки $0,16-0,18 \text{ г/см}^3$. Они помещались в стеклянную колонку 3 диаметром 3,0 см.

Расход модельной воды $0,003 \text{ м}^3/\text{мин}$ устанавливался краном 2.

Загрязненная вода, пройдя через весь объем СМ, поступала в пробоотборник 5, из которого осуществляется отбор пробы воды для анализа.

Эксперимент проводился до точки «проскока».

Аналогичные эксперименты проводились и со сточной водой ПАО «Нижекамскнефтехим», АО «КМПО» - ЗМЗ, ООО «Гальванические покрытия», ООО «ЭкоЭнерго-Маш», ПАО «КАМАЗ».

Динамическую обменную емкость (ДОЕ, мг/г) рассчитывали по формуле:

$$\text{ДОЕ} = \frac{V \cdot C_p}{m},$$

где m - масса навески ЦСО, г; C_p – равновесная концентрация, мг/дм³; V - объем модельного раствора, дм³.

2.2.4. Методы утилизации отработанных полифункциональных сорбционных материалов

Регенерация нефтенасыщенных полифункциональных сорбционных материалов путем механического отжима

Для регенерации нефтенасыщенных ПСМ использовалась установка, изображенная на рисунке 2.18.

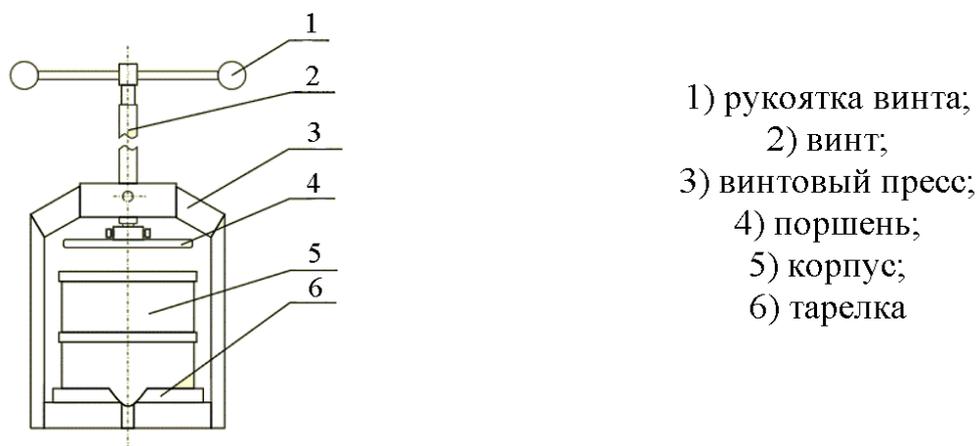


Рисунок 2.18 – Устройство пресса для механического отжима

Образец помещался между тарелкой и поршнем установки. Путем закручивания винта создавалось различное давление 1; 3; 5 и 7 кг/м². Через отверстие удалялась нефть. Сам образец взвешивался. Эксперимент продолжался до достижения постоянной массы образца, при этом фиксировалось время.

Десорбция ионов металлов из отработанных полифункциональных сорбционных материалов

В качестве элюента использовались водные растворы HCl и H_2SO_4 следующего разбавления: 1:2; 1:4; 1:6; 1:8; 1:10. Ставились две серии параллельных опытов. В первой серии опытов использовались разбавленные растворы соляной кислоты, во второй – разбавленные растворы серной кислоты. Для проведения процесса десорбции насыщенный ИМ ЦСО выдерживался в растворе кислоты (соответствующего разбавления) при постоянном перемешивании в течение 60 мин и температуре 293 К. Концентрация десорбируемого металла в элюате определялась комплексометрическим методом [132, ПНД Ф 14.1.46, ПНД Ф 14.1:2:4.48, ПНД Ф 14.1:2:4.60, ПНД Ф 14.1:2:4.50].

2.3. Метрологическая проработка результатов

Метрологическая проработка результатов экспериментов проводилась согласно ГОСТ Р 8.736-2011 (переиздание 2019 г.).

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ УТИЛИЗАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОД ОТ НЕФТИ И ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

3.1. Получение полифункциональных сорбционных материалов для ликвидации разливов нефти с поверхности водных объектов

Как показали проведенные ранее исследования (глава 2), применение ЦСО в нативном виде при удалении пленок нефти с поверхности воды способствует вторичному загрязнению очищенных вод (возрастает цветность, мутность и значение ХПК), что обусловлено присутствием механических и физических примесей, вымыванием лигнина, гемицеллюлозы и экстрактивных веществ. Поэтому для предотвращения данного недостатка, а также увеличения срока эксплуатации полученных СМ, их биостойкости, на следующем этапе проводилась обработка нативных образцов ЦСО различными методами:

- химическим – 0,5-3 % растворами H_2SO_4 , HNO_3 , HCl и CH_3COOH (при различном времени выдержки – 1, 5, 15, 30, 45 и 60 минут, температуре 20 и 75 °С, соотношении модификатор к ЦСО 20:1 и 100:1);
- физико-химическим – в потоке высокочастотной емкостной низкотемпературной (ВЧЕН) плазмы пониженного давления (при варьировании состава газовой среды (аргон, пропан, бутан, воздух), давления (P , Па), силы тока (I_a , А) и напряжения (U_a , кВ) на аноде, времени (t , мин), расхода (Q , г/сек)), униполярного коронного разряда (варьирования напряжения $U_{пол}$ и времени $t_{пол}$ поляризации);
- физическим – термическое воздействие (150 ± 10 °С 30 минут в присутствии кислорода воздуха).

3.1.1. Химическая модификация целлюлозосодержащих отходов

Известно, что в результате обработки растительных отходов 0,5-3 % растворами кислот происходит набухание целлюлозы (увеличивается ее реакционная доступность), но при этом происходит снижение массы растительного сырья

на 15-20 % за счет растворения гемицеллюлоз, водорастворимого лигнина и экстрактивных веществ, при этом возрастает количество α -целлюлозы. Кроме того, разрыхляется структура целлюлозного волокна, увеличивается его внутренняя поверхность, что способствует проникновению растворителей и реагентов [135].

Поэтому в работе с целью улучшения характеристик СМ и выявления границ их применимости в качестве наполнителей для бонов, матов и патронов, проводилась обработка ЦСО 0,5, 1 и 3 % растворами кислот H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , CH_3COOH (подраздел 2.2.2). Отмечено, что рост концентрации растворов кислот выше 3 % приводил к обугливанню поверхности ЦСО.

Эксперименты проводились при различном времени контактирования модификаторов 5, 15, 30, 45 и 60 минут. Соотношение между растворами кислот и навесками составляло 1:20 или 1:100. Также варьировалась и температура – 20 и 75 °С.

При получении ПСМ оценивалось влияние модификаторов на изменение структуры, поверхности, аморфности, смачиваемости, а также влияние на селективность процесса удаления пленок нефти с поверхности воды.

Сравнение ИК спектров ПОЗК и ЛО показало присутствие полос поглощения характерных для целлюлозы (рисунки 3.1 и 3.2):

3400-3100 cm^{-1}	$\nu(OH)_c$
3000-2800 cm^{-1}	$\nu(CH_2)_{cp}$
1635 cm^{-1}	$\delta (HOH)_{cp}$
1425 - 1430 cm^{-1}	$\delta_s (CH_2OH) + \delta (CH)_{пл}$
1375 cm^{-1}	$\delta(OH) + \delta (CH) + \gamma(CH_2)_{cp}$
1111 cm^{-1}	$\nu_{пир} \text{ цикл}$
1075 - 1060 cm^{-1}	$\nu(COC)_{\text{мостик } c}$

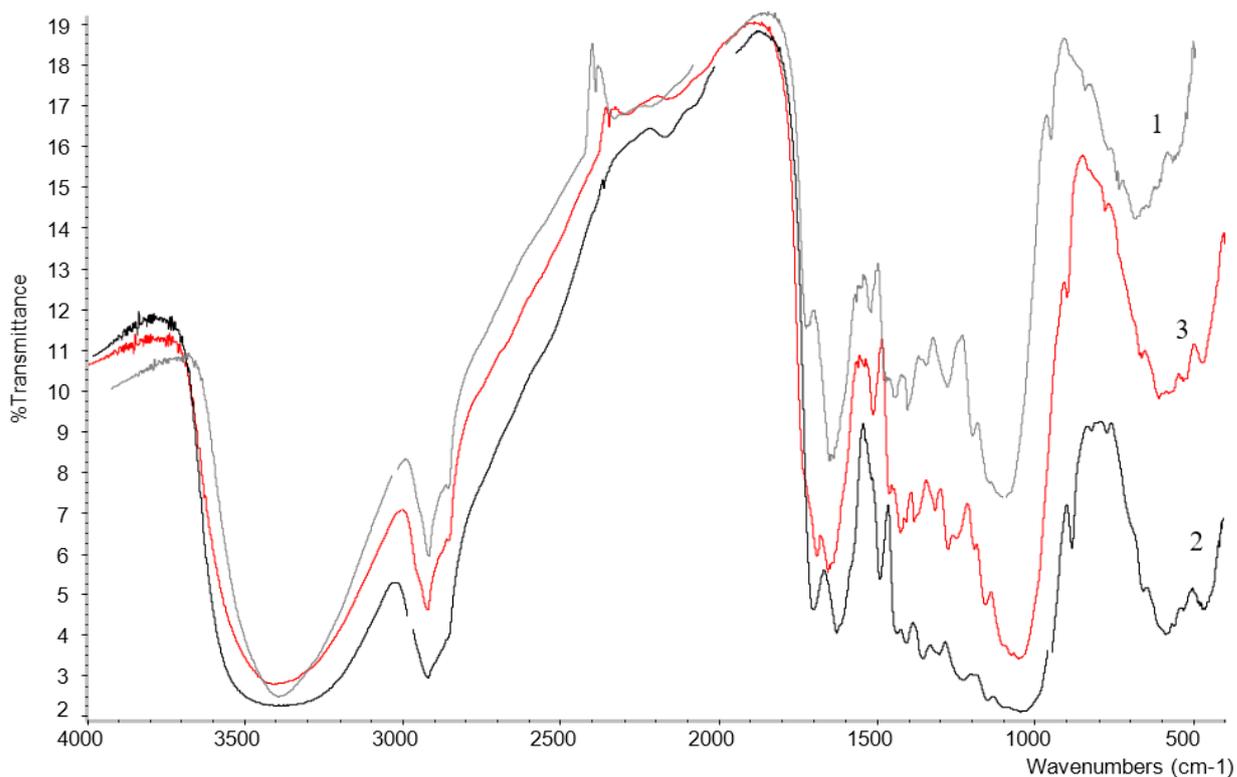


Рисунок 3.1 – ИК спектр образцов: 1) ПОЗП; 2) ПОЗП+ 3 % р-р H_2SO_4 (время обработки 15 мин); 3) ПОЗП+ 3 % р-р CH_3COOH (время обработки 15 мин)

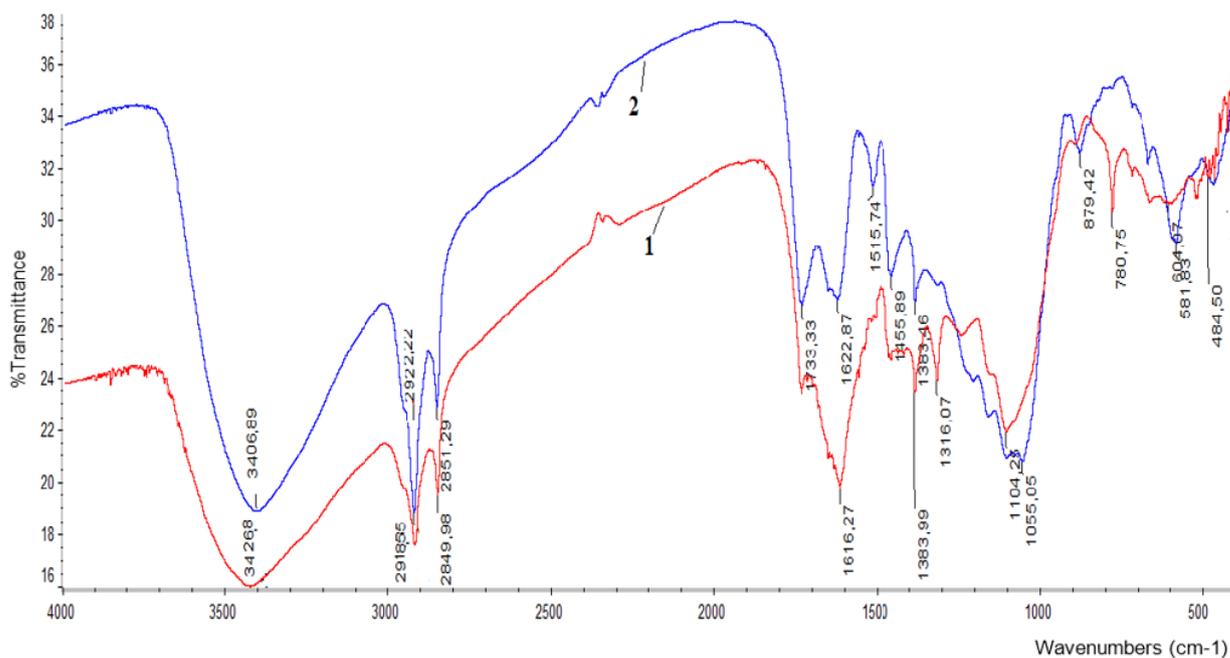


Рисунок 3.2 – ИК спектр образцов: 1) БО; 2) БО+ 1 % р-р H_2SO_4

А также отмечено присутствие полос поглощения характерных для лигнинов:

3100–3000 cm^{-1}	$\nu(\text{CH})$
3000-2800 cm^{-1}	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{сп}}$
1595-1500 cm^{-1}	скелетные колебания бензольного кольца
1160-1040 cm^{-1}	плоскостные деформационные колебания С–Н-связей ароматического кольца

Следовательно, обработка ПОЗК и ЛО растворами кислот приводит к исчезновению связей С=О-валентных колебания в неконъюгированных кетонах, карбонилах и в сложноэфирных группах и С–С-валентных ароматических скелетных колебаний, что подтверждает вымывание лигнина и гемицеллюлоз из порового пространства растительных отходов.

Мерой интенсивности межмолекулярного взаимодействия является поверхностное натяжение на границе раздела вещества и воды. Чем больше гидрофильность вещества, тем ниже поверхностное натяжение, которое оценивается краевым углом смачивания θ (рисунок 3.3).

Как видно из таблицы 3.4, наибольшее увеличение значения краевого угла (более чем на 10°) смачивания достигалось для образцов опада тополя и березы после обработки 1 % растворами H_2SO_4 при температуре 75°C .

Таким образом, из полученных данных видно, что обработка ПОЗК и ЛО слабыми растворами H_2SO_4 и CH_3COOH увеличивает селективность ЦСО по отношению к нефти за счет адгезии. При этом гидрофильность самих образцов ПСМ возрастает, что приводит к снижению плавучести.

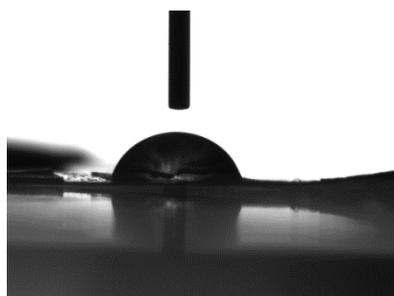
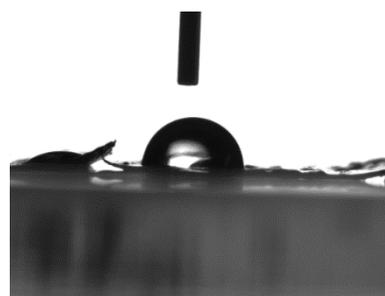
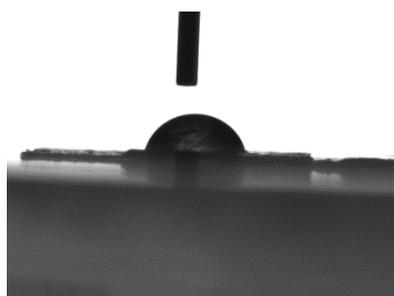
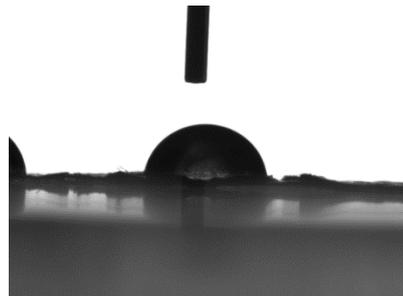
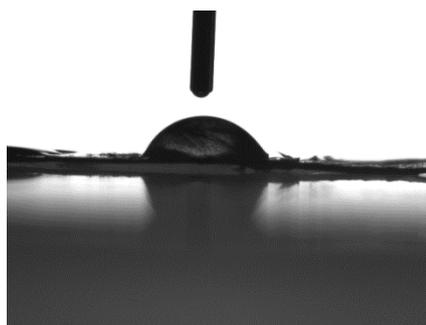
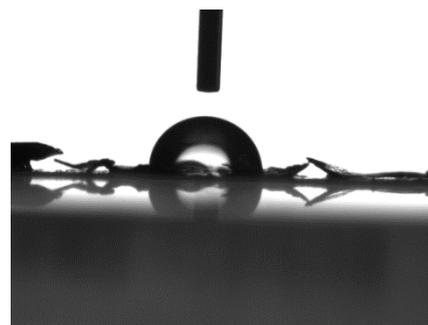
а) ПОЗП $\theta = 74,7 \pm 2,08^\circ$ б) ПОЗП+Нефть $\theta = 84,2 \pm 0,91^\circ$ ПОЗП+ H₂SO₄ $\theta = 77,8 \pm 1,66^\circ$ ПОЗП+ H₂SO₄+нефть $\theta = 86,7 \pm 1,37^\circ$ ПОЗП+ CH₃COOH $\theta = 77,7 \pm 2,26^\circ$ ПОЗП+ CH₃COOH+нефть $\theta = 87,4 \pm 0,86^\circ$

Рисунок 3.3 – Изображения краевого угла смачивания кислотомодифицированных образцов ПОЗП

Таблица 3.1 – Значение θ кислотомодифицированных ЦСО

Образец	Температура, °С	
	20	75
БО	90,96°±0,1	–
БО+CH ₃ COOH,	94,81°±0,1	99,45°±0,1
БО+H ₂ SO ₄	95,77°±0,1	101,25°±0,1
БО+ HCl	92,45°±0,1	93,56°±0,1
ТО	85,24°±0,1	–
ТО+CH ₃ COOH,	92,49°±0,1	96,27°±0,1
ТО +H ₂ SO ₄	92,36°±0,1	97,47°±0,1
ТО + HCl	91,98°±0,1	94,31°±0,1

Следует отметить, что при модификации слабыми растворами кислот образцов ЦСО при температуре $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, смоченных нефтью, значение краевого угла смачивания возрастает, что усиливает избирательность ПСМ₁ и в первую очередь образцы обволакиваются пленкой нефти за счет явления адгезии.

Методом дифрактометрии (рисунки 3.4-3.5) показано, что обработка образцов слабыми растворами кислот и под воздействием температуры приводит к снижению их кристалличности на 0,1 единицу, что свидетельствует об увеличении аморфных областей в структуре ПСМ.

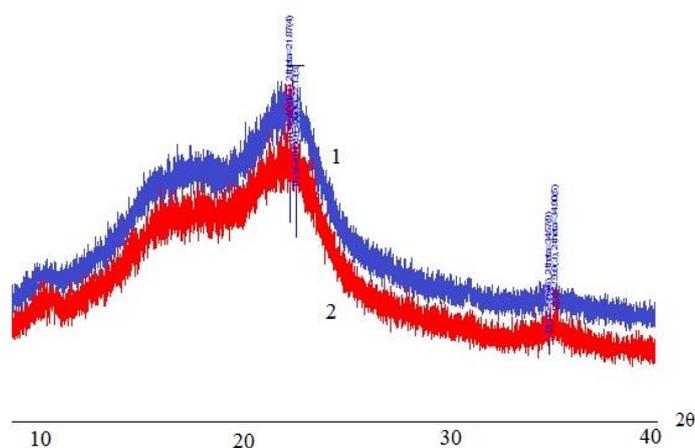


Рисунок 3.4 – Дифрактограммы образцов:
1) ПОЗО; 2) ПОЗО + 3 % р-р H_2SO_4 , 15 мин

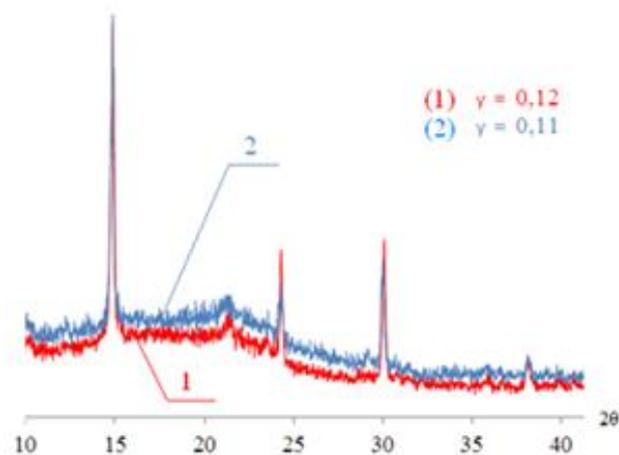


Рисунок 3.5 – Дифрактограммы образцов:
1) БО; 2) БО+ H_2SO_4 , обработанных при температуре $75\text{ }^{\circ}\text{C}$

Химическая модификация ПОЗК кислотными реагентами приводит к изменению структуры поверхности, что подтверждается результатами микроскопических исследований, произведенных на АСМ. На рисунке 3.6 заметно, что произошло разволокнение целлюлозы, за счет чего увеличивается поверхность контакта фаз, что подтверждается ростом количества чешуек у образца, обработанного 1 %-ным раствором H_2SO_4 – 400-600 нм, по сравнению с нативным – 400 нм (рисунок 3.7).



а) ПОЗЯ

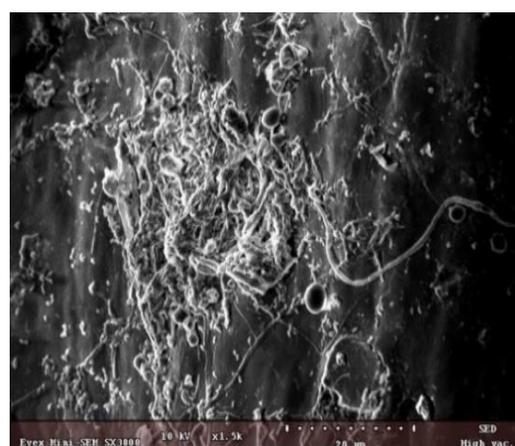
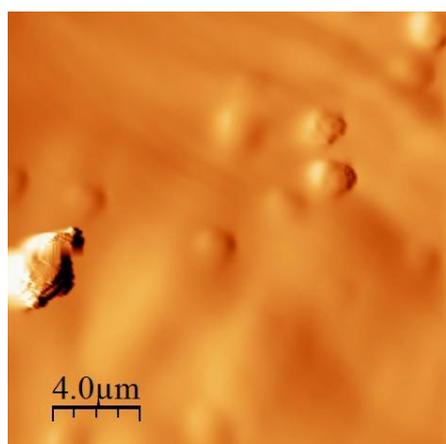
б) ПОЗЯ+ H_2SO_4

Рисунок 3.6 – Изображение поверхности образцов плодовых оболочек зерен ячменя (увеличение в 3000 раз)



ПОЗО

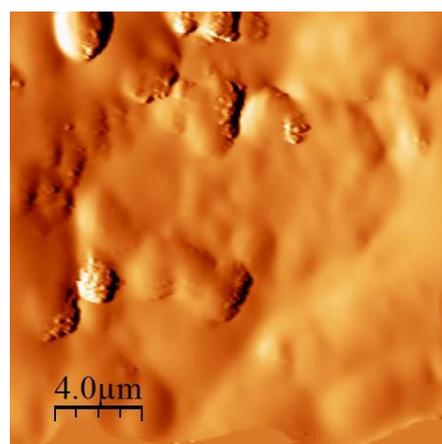
ПОЗО+ H_2SO_4

Рисунок 3.7 – Изображение поверхности образцов плодовых оболочек зерен овса

Кроме того, проанализированы и сорбционные характеристики полученных ПСМ и ПСМ₁ (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Параметры образцов ПСМ и ПСМ₁

ЦСО	Параметры						
	Суммарный объем пор по воде, см ³ /г	Насыпная плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г	Влажность, %	Зольность, %	Плаучность, %	Нефтеемкость, г/г
ПОЗП	1,52	0,10	5,9±2,9	8,83	0,48	97,90	5,73
ПОЗП + CH ₃ COOH	2,12	0,16	6,0±0,9	2,49	0,44	62,45	5,85
ПОЗП + H ₂ SO ₄	2,76	0,18	8,1±1,4	6,89	0,36	73,32	6,61
ПОЗО	0,852	0,15	3,6±0,3	6,96	1,43	83,00	3,65
ПОЗО + CH ₃ COOH	1,80	0,18	6,4±0,9	4,92	0,59	59,81	4,52
ПОЗО + H ₂ SO ₄	1,82	0,18	7,4±1,3	5,18	0,86	65,14	4,84
ПОЗЯ	0,853	0,13	3,4±0,4	6,68	1,80	91,00	4,10
ПОЗЯ + CH ₃ COOH	2,16	0,18	4,3±1,5	4,61	0,50	84,00	4,80
ПОЗЯ + H ₂ SO ₄	2,43	0,19	7,1±1,7	4,99	0,70	83,00	4,89

Как показывают данные таблицы 3.2, при обработке ЦСО слабыми водными растворами кислот происходит разрушение наиболее доступных и реакционноспособных связей в структуре целлюлозы, которое приводит к увеличению удельной поверхности и суммарного объема мезо- и макропор для всех образцов за счет освобождения пор от лигнина, гемицеллюлозы и экстрактивных веществ.

С целью уточнения технических критериев для получения ПСМ из ЦСО проведено ряд экспериментов по применению кислотомодифицированных образцов для ликвидации разливов нефти на водной поверхности в лабораторных условиях при различных концентрациях загрязняющего вещества. Варьировалась исходная концентрация нефти 3, 5 и 7 см³ на поверхности воды объемом 50 см³, или 16, 70 и 112 г/дм³, соответственно. Следует отметить, что эксперименты проводились с нефтями различного происхождения – девонового и карбонового отложений, добываемых в Республике Татарстан.

Результаты очистки модельных вод от пленок нефти с использованием кислотообработанных образцов ПОЗК в статических условиях представлены в таблицах 3.3 и 3.4 [134-142].

Таблица 3.3 – Эффективность очистки поверхности воды от пленок нефти кислотообработанными образцами ПОЗЯ (концентрация нефти $3 \text{ см}^3/50 \text{ см}^3$ воды)

№ образца	$m_{\text{нефти}}$, кг/кг	$m_{\text{воды}}$, кг/кг	Эффективность, %
ПОЗЯ	2,52 ^д /2,57 ^к	1,22/1,57	95,13/95,80
ПОЗЯ + H₂SO₄	2,54/2,61	1,01/1,31	95,71/97,17
ПОЗЯ + HNO ₃	2,32/2,61	1,18/1,45	92,18/94,57
ПОЗЯ + HCl	2,45/2,54	1,14/1,59	83,18/94,46
ПОЗЯ + CH ₃ COOH	2,21/2,54	1,13/1,37	82,69/96,67

д – нефть отложения девона, к – нефть отложения карбона

Как показывают данные таблицы 3.3 большие значения по эффективности удаления пленок нефти с поверхности воды достигнуты при применении в качестве модификатора раствора серной кислоты.

Таблица 3.4 – Изменение нефтеемкости ПОЗО в зависимости от концентрации раствора H₂SO₄ и времени (концентрация нефти $5 \text{ см}^3/50 \text{ см}^3$ воды)

Время, мин	Нефтеемкость, г/г		
	0,5 %	1 %	3 %
5	2,34 ^д /3,56 ^к	2,56/3,78	2,55/4,77
15	4,06/4,62	4,47/4,86	4,25/4,46
30	4,03/4,56	4,51/4,81	4,43/4,41
45	4,02/4,57	4,50/4,81	4,52/4,43
60	4,05/4,59	4,52/4,82	4,54/4,30

д – нефть отложения девона, к – нефть отложения карбона

Рассматривая изменение нефтеемкости ПОЗО в зависимости от концентрации раствора H₂SO₄ и времени (данные таблицы 3.4) следует отметить, что

наибольшее значение параметра достигнуто при концентрации серной кислоты 1 % и времени обработки 60 минут.

Далее исследовалась эффективность применения химически обработанных образцов ЛО (таблица 3.5). При этом, в данных экспериментах оценивалось влияние температуры. Лучший эффект достигался при обработке раствором H_2SO_4 при $75^\circ C$ (эффективность очистки для образцов ТО – на 5,5 %, БО – на 4,8 %, СЛО – на 7,4 %) и раствором CH_3COOH при $75^\circ C$ (ТО – на 3,5 %, БО – на 4,0 %, СЛО – на 5,6 %) [141-142]. Однако применение повышенных температур приводит к удорожанию процесса производства ПСМ из ЦСО.

Таблица 3.5 – Эффективность очистки (%) поверхности воды от пленок нефти образцами листового опада

Модификатор	Концентрация нефти в воде, г/дм ³								
	БО			ТО			СЛО		
	112	70	16	112	70	16	112	70	16
Нативный	93,75	98,29	100,00	92,59	98,00	100,00	91,25	98,00	100,00
1 % H_2SO_4 , при $20^\circ C$	98,04	97,57	100,00	98,13	97,29	100,00	98,04	98,14	100,00
1 % H_2SO_4 , при $75^\circ C$	98,48	99,86	100,00	98,04	99,86	100,00	98,66	99,86	100,00
1 % CH_3COOH , при $20^\circ C$	95,89	97,71	100,00	94,82	98,29	100,00	91,70	98,86	100,00
1 % CH_3COOH , при $75^\circ C$	97,68	99,14	100,00	96,16	98,71	100,00	96,88	99,14	100,00
1 % HCl , при $20^\circ C$	94,20	94,71	100,00	94,73	98,29	100,00	94,82	98,42	100,00
1 % HCl , при $75^\circ C$	94,46	95,86	100,00	94,82	98,29	100,00	94,71	98,57	100,00

В результате проведенных экспериментов показано, что нефтеемкость модифицированных образцов составила для: ПОЗП + H_2SO_4 – 6,61 г/г, ПОЗО + H_2SO_4 – 5,84 г/г, ПОЗЯ + H_2SO_4 – 5,80 г/г, БО – 7,12 г/г, ТО – 8,67 г/г, ДО – 5,45 г/г, СЛО – 10,56 г/г.

Таким образом, в результате экспериментов по применению образцов ПСМ для удаления пленок нефти с поверхности воды показали, что оптимальным модификатором является 1 % раствор H_2SO_4 , соотношение ЦСО:модификатор= 1:20, время обработки 60 минут для наиболее полного контактирования фаз при постоянном перемешивании, при температуре 20 ± 5 °С. Следует отметить, что в результате модификации ЦСО происходит потеря в массе растительного отхода 15-30 %, что необходимо учитывать при расчете материального баланса.

3.1.2. Физико-химическая модификация целлюлозосодержащих отходов в потоке высокочастотной емкостной низкотемпературной плазмы

Анализ научно-технической информации показал, что одним из способов эффективного увеличения нефтеемкости растительных отходов является обработка в потоке ВЧЕН плазмы. В результате плазменного воздействия поверхность биополимеров очищается от различных загрязнений, за счет ионной бомбардировки микротрещины выравниваются, напряженные участки в структуре материала перераспределяются.

В результате интенсивного воздействия потока ВЧЕН плазмы, происходит изменение поляризации макромолекул, что приводит к более равномерному распределению электрических зарядов, к активации реакционных –ОН групп целлюлозы [143-153].

На первом этапе работы определялось влияние режимов плазменной обработки на сорбционные характеристики ЦСО (таблица 3.6), структуру, изменение поверхности (рисунки 3.8 – 3.19). А на втором этапе оценивалась эффективность удаления пленок нефти с поверхности воды (таблицы 3.6 – 3.15) путем варьирования состава газовой среды, соотношения газов, давления (P , Па), силы тока (I_a , А) и напряжения на аноде (U_a , кВ), времени (t , мин) и расхода газа (Q , г/сек) (рисунок 2.9 и 2.10).

Таблица 3.6 – Параметры плазменнообработанных образцов ПОЗП, ПОЗО и ПОЗЯ

ПСМ	Параметр							
	Суммарный объем пор по воде, см ³ /г	Насыпная плотность, г/см ³	Влажность, %	Удельная поверх- ность, м ² /г	Зольность, %	Плавуемость, %	Водопогло- щение, г/г	Нефтеем- кость, г/г
ПОЗП	1,52	0,10	8,83	5,9±2,9	1,48	97,9	6,0	4,85
ПОЗП +ПБ	2,258	0,16	7,76	19,8±3,6	0,909	89,09	1,6	5,81
ПОЗП +АП	2,482	0,15	6,97	13,3±1,0	0,889	46,61	2,55	5,84
ПОЗО	0,852	0,15	6,96	3,6±0,3	1,429	83,00	4,95	4,52
ПОЗО +ПБ	1,104	0,19	6,13	4,6±0,8	0,883	47,05	2,3	5,78
ПОЗО +АП	1,165	0,19	6,4	7,9±0,3	0,923	13,97	3,2	5,63
ПОЗЯ	0,853	0,13	6,68	3,4±0,4	1,502	83,00	3,91	4,89
ПОЗЯ +ПБ	1,258	0,19	6,77	10,4±1,7	0,92	71,81	3,2	6,21
ПОЗЯ +АП	2,609	0,17	6,67	5,6±0,4	0,629	8,98	2,51	4,86

В результате обработки ЦСО в потоке ВЧЕН плазмы в среде пропана с бутаном и аргона с пропаном выявлено, что происходит увеличение значений удельной поверхности, насыпной плотности и нефтеемкости ПСМ₂, а также снижение плавучести, водопоглощения образцов.

Для исследования изменений поверхности, возникающих при обработке ЦСО в потоке ВЧЕН плазмы, применялось ряд методов: ИК спектроскопия (рисунок 3.8-3.11), рентгеноструктурный анализ (рисунок 3.12-3.14), атомно-силовой микроскопии (рисунки 3.15-3.16) и диэлектрические исследования (рисунок 3.17).

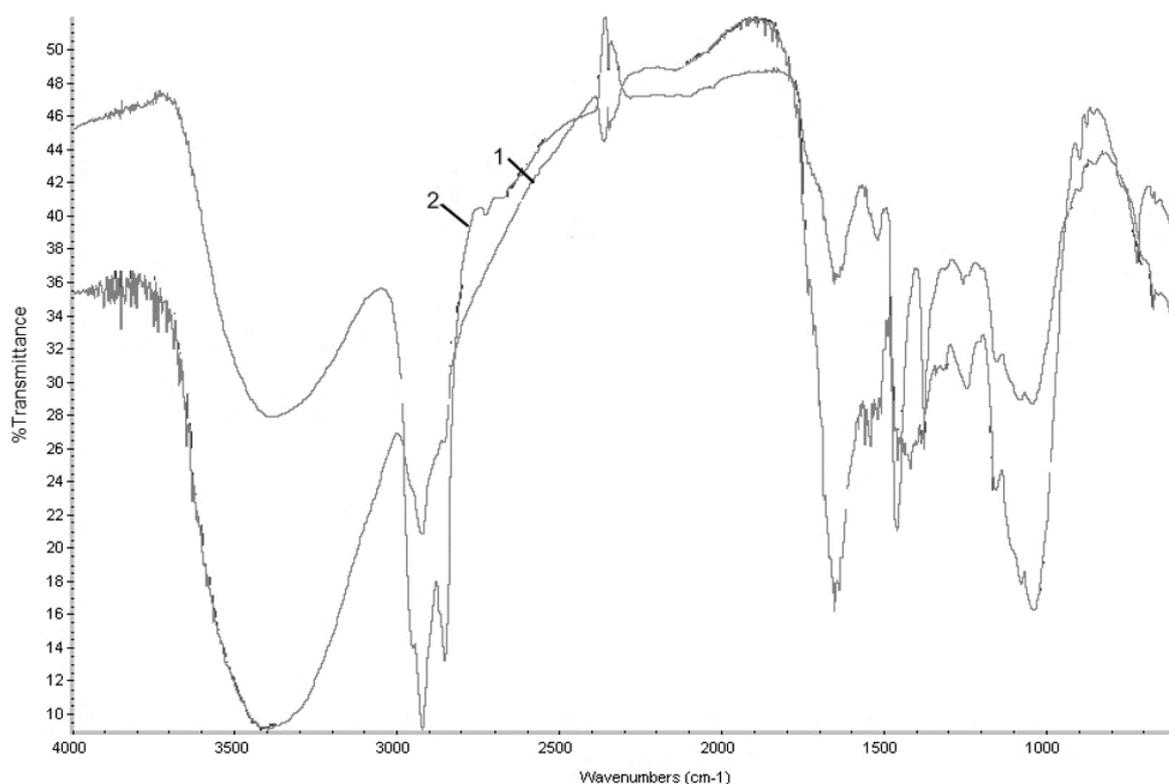


Рисунок 3.8 – ИК спектры поглощения: 1) ПОЗЯ; 2) ПОЗЯ+ПБ в режиме 4*

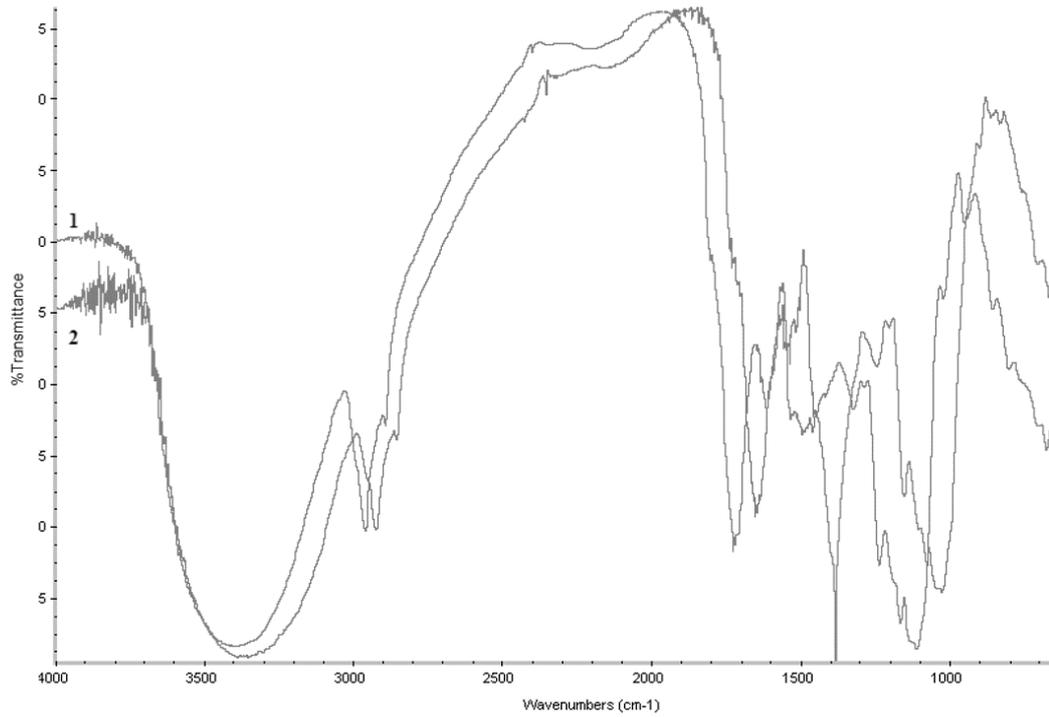


Рисунок 3.9 – ИК спектры поглощения: 1) ПОЗО;
2) образец ПОЗО+АВ в режиме 9*

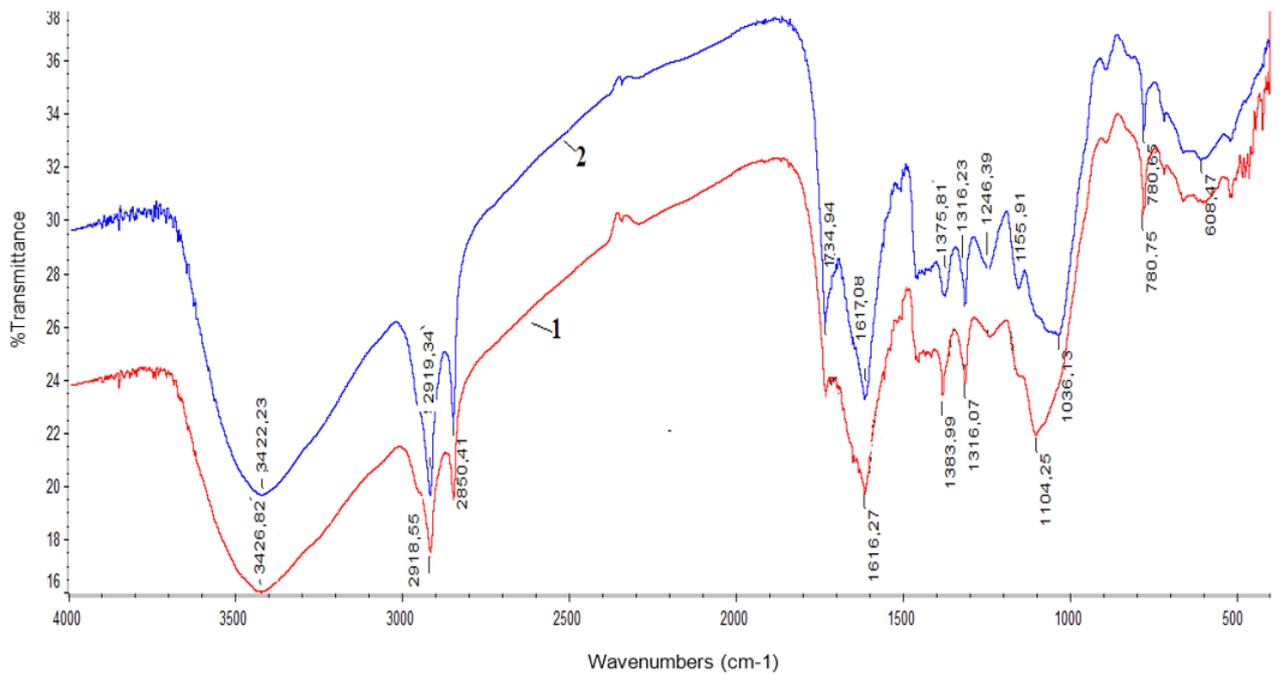


Рисунок 3.10 – ИК спектр образцов: 1) БО; 2) БО+АВ в режиме 1**

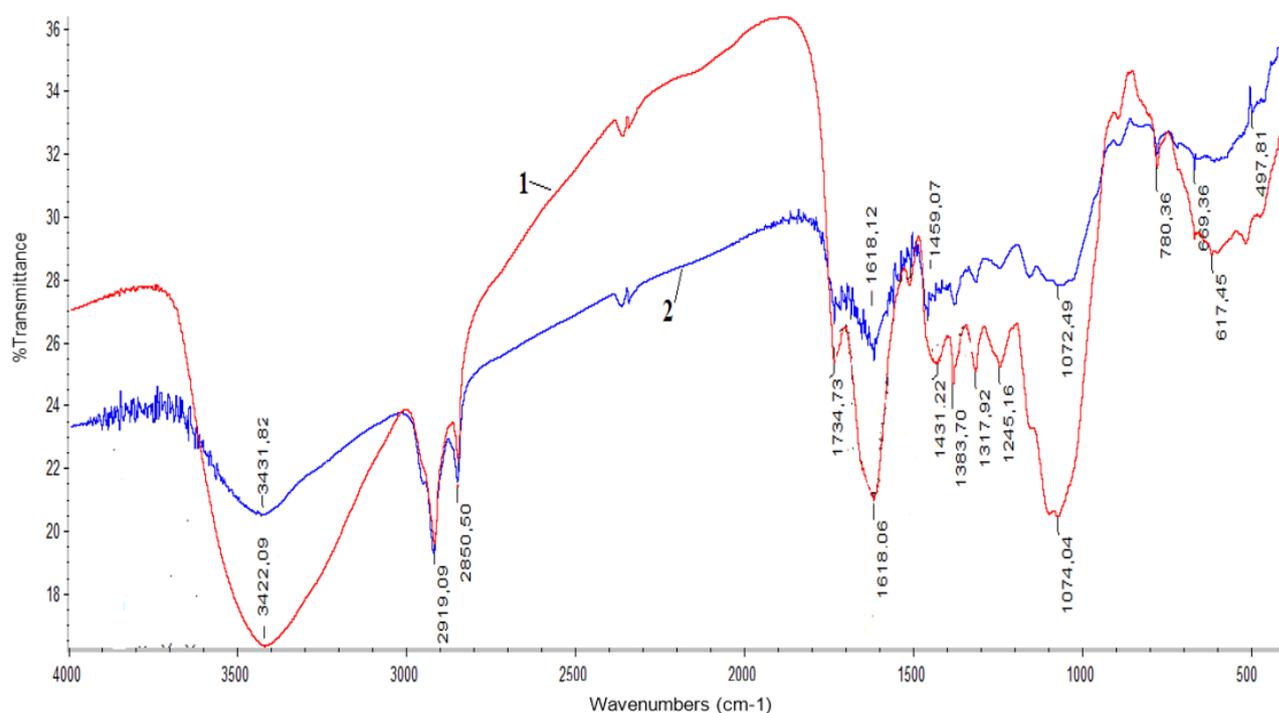


Рисунок 3.11 – ИК спектры образец: 1) СЛО; 2) СЛО+АП в режиме 3**

Сравнивая рисунки 3.8-3.11, следует отметить присутствие в ИК спектрах образцов ПОЗК и ЛО, обработанных в потоке плазмы в среде аргона, полос поглощения в областях:

3400-3450 cm^{-1}	$\nu(\text{OH})_c$
3000-2900 cm^{-1}	$\nu(\text{CH}_2)_{cp}$
1735- 1635 cm^{-1}	$\delta(\text{HOH})_{cp}$
1450 cm^{-1}	$\delta_s(\text{CH}_2\text{OH}) + \delta(\text{CH})_{пл}$
1375 cm^{-1}	$\delta(\text{OH}) + \delta(\text{CH}) + \gamma(\text{CH}_2)_{cp}$
1160 cm^{-1}	$\delta(\text{OH}) + \delta(\text{CH}_2)_{сл}$
1100 cm^{-1}	$\nu_{\text{пир}} \text{цикл}$

Для образцов ЦСО, обработанных в потоке плазмы в среде бутана, присутствуют полосы в областях:

1700–1660 cm^{-1}	валентные колебания карбонильных групп в хиноидных структурах
1450-1420 cm^{-1}	скелетные колебания ароматического кольца

Таким образом, анализ ИК спектров ЦСО и ПСМ показал отсутствие видимых изменений в химическом составе образцов.

Однако по данным рентгеноструктурного анализа образцов ЦСО (рисунки 3.12 - 3.16) наблюдалось снижение интенсивности пиков модифицированных образцов по сравнению с исходным за счет изменения аморфности (снижение кристалличности γ), что положительно сказывается на нефтеемкости.

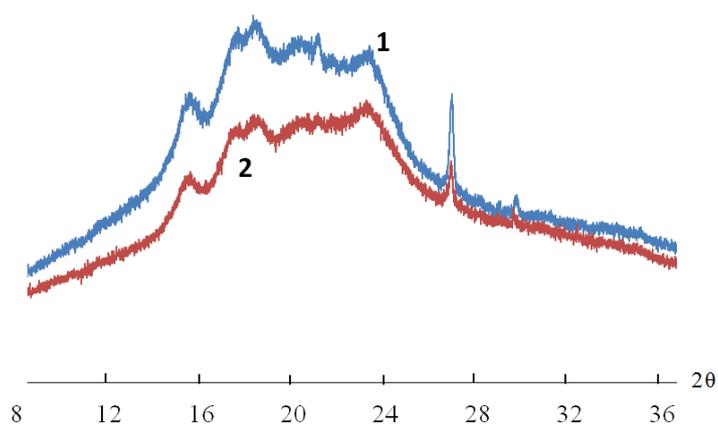


Рисунок 3.12 – Дифрактограмма образцов: 1) ПОЗЯ ($\gamma=10\%$);
2) ПОЗЯ+АВ в режиме 1* ($\gamma=9\%$)

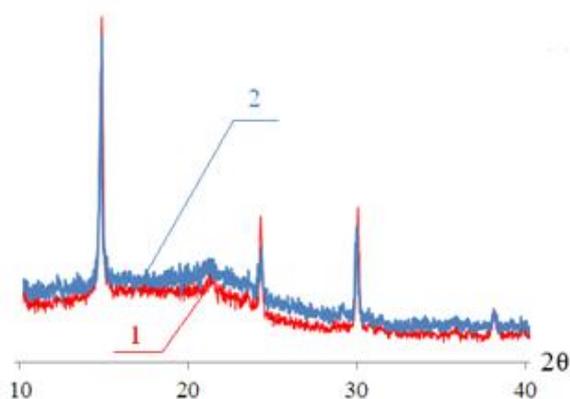


Рисунок 3.13 – Дифрактограммы образцов: 1) БО ($\gamma=12\%$);
2) БО+АП в режиме 3** ($\gamma=10\%$)

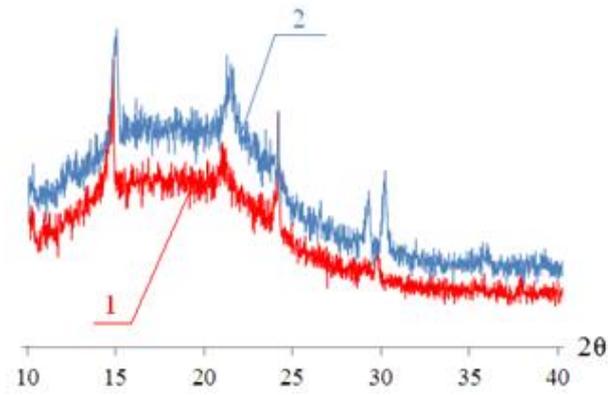


Рисунок 3.14– Дифрактограмма: 1) ТiO₂ ($\gamma=10\%$), 2) ТiO₂+Аl₂O₃ ($\gamma=9\%$)

Обработка ВЧЕН плазмой приводит к изменению структуры поверхности СМ (рисунок 3.15).

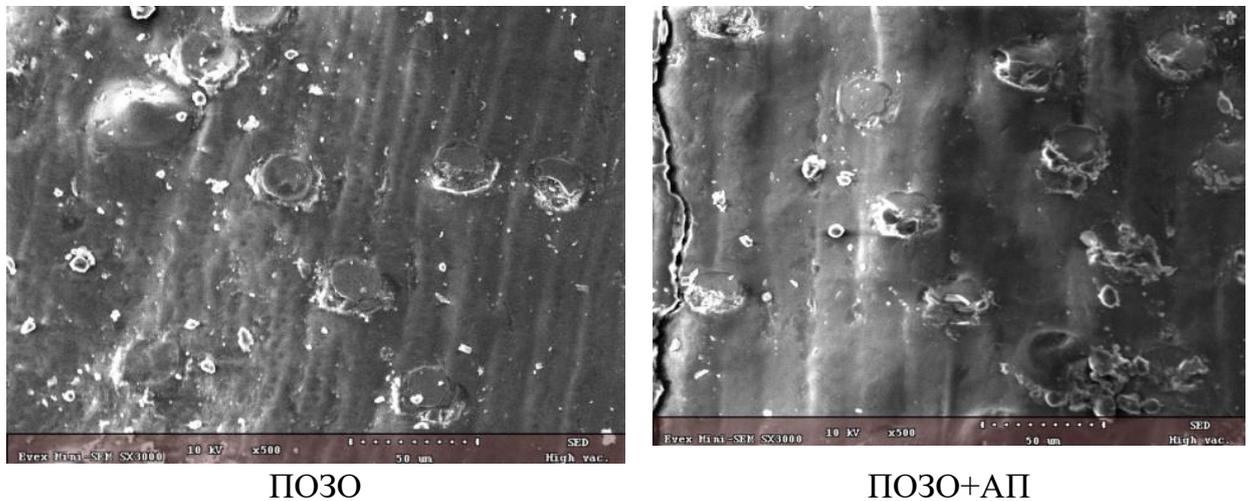
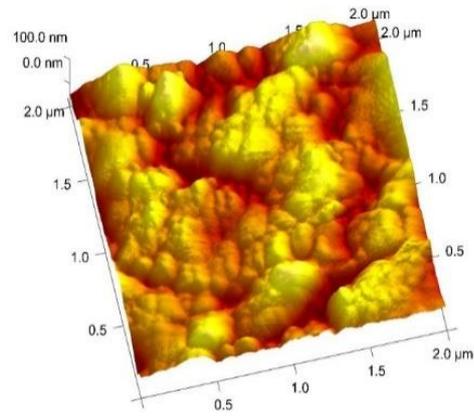


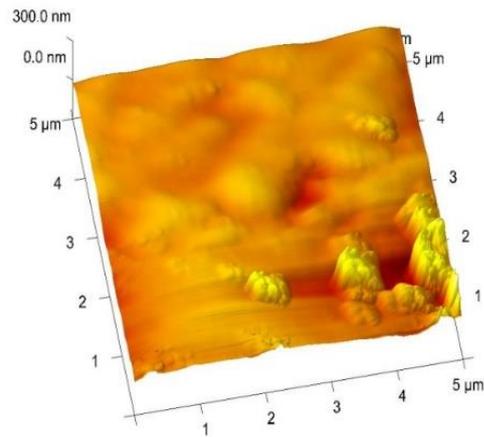
Рисунок 3.15 – Изображение поверхности ПОЗК (увеличение в 500 раз)

Подтверждением данного обстоятельства является трехмерная модель поверхности распределения высоты чешуек на поверхности модифицированного и исходного образцов (рисунок 3.16).

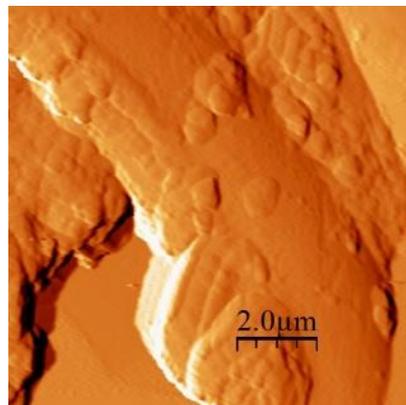
При воздействии потока плазмы на поверхность ПОЗК в гидрофобном режиме происходит сглаживание выступающих фрагментов поверхности. Так, для ЦСО наибольшее количество чешуек имеют высоты 450-500 нм, тогда как у образца, обработанного плазмой в режиме 11а – 200-300 нм.



а) ПОЗП



б) ПОЗП+ПБ



в) ПОЗП+АП

Рисунок 3.16 – Изображение поверхности ПОЗП

Известно, что при обработке ВЧЕН плазмой на поверхности материала создается слой положительного заряда (рисунок 3.17), что подтверждено диэлектрическими исследованиями.

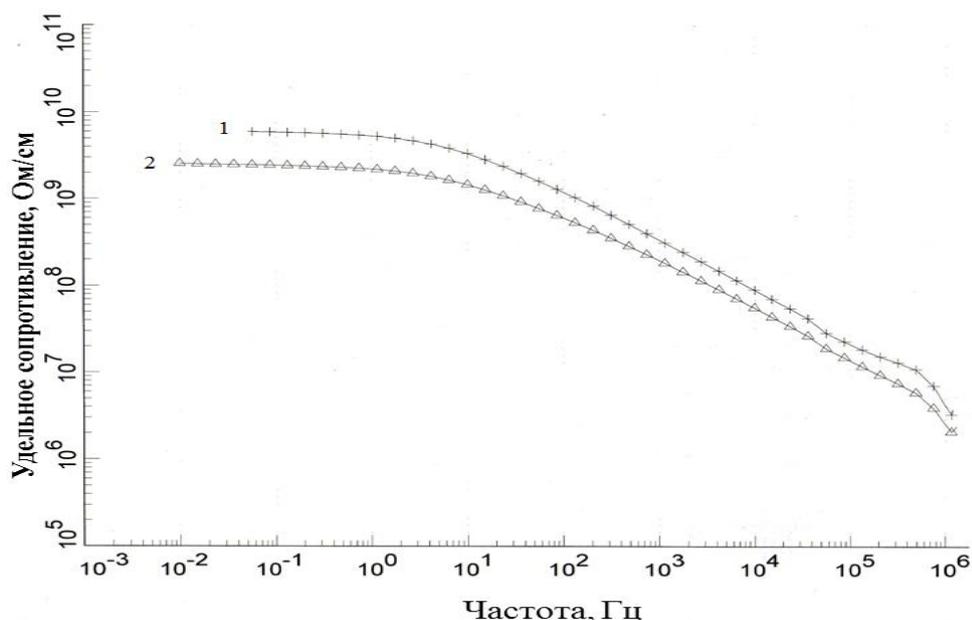


Рисунок 3.17 – Зависимость удельного сопротивления образцов:
1) ПОЗЯ, 2) ПОЗЯ+ПБ [187]

А за счет разности потенциалов на противоположных сторонах матрицы в пористом объеме создается периодическое электрическое поле. Поверхность приобретает неполярные свойства, так как происходит снижение удельного сопротивления на всем диапазоне заданных частот, что также способствует проявлению гидрофобных свойств.

Поверхность ЦСО приобретает неполярные свойства в результате образования нанослоя углерода за счет процесса карбонизации в присутствии пропана, что способствует усилению гидрофобных свойств, повышению нефтеемкости и адгезионных свойств ПСМ [153].

Сравнение краевого угла смачивания нативных и плазменнообработанных образцов ЦСО показало, что модификация в среде с пропаном приводит к росту данного параметра для ЛО на $2,3 - 10,4^\circ$ (таблица 3.7), а ПОЗК на $3 - 15^\circ$ (рисунок 3.20), что говорит о повышении адгезионных свойств СМ и, как следствие, росту эффективности очистки воды от пленок нефти.

Таблица 3.7 – Изменение краевого угла смачивания плазмообработанных образцов ЛО

БО	СО	ДО
$110,0 \pm 1,35^\circ$	$100,9 \pm 1,75^\circ$	$96,8 \pm 0,95^\circ$
БО+АП (режим № 1 ^{**})	СО+АП (режим № 1 ^{**})	ДО+АП (режим № 1 ^{**})
$97,8 \pm 1,26^\circ$	$84,5 \pm 1,05^\circ$	$85,3 \pm 0,85^\circ$
БО+АВ (режим № 3 ^{**})	СО+АВ (режим № 3 ^{**})	ДО+АВ (режим № 3 ^{**})
$112,3 \pm 1,36^\circ$	$105,7 \pm 1,18^\circ$	$107,2 \pm 1,29^\circ$

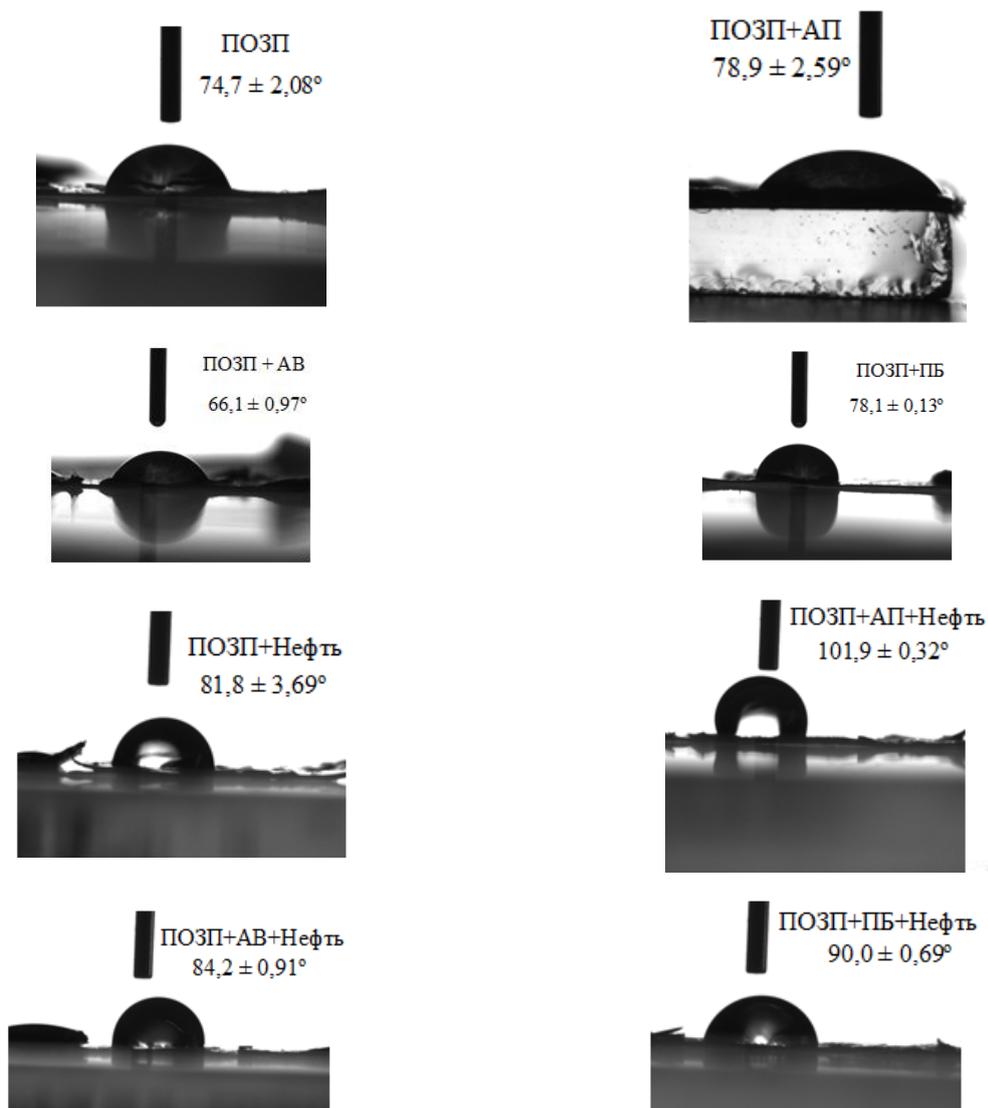


Рисунок 3.18 – Изображения краевого угла смачивания для нативных и плазменнообработанных образцов ПОЗП (режим №1^{*} и №4^{*})

Таким образом, в результате исследования изменений происходящих на поверхности ЦСО в результате обработки в потоке ВЧЕН плазмы ЦСО и их сорбционных свойств обнаружено, что происходит изменение шероховатости поверхности ЦСО за счет концентрированного ионного воздействия на вершинах микронеровностей. Следует отметить, что в зависимости от вида плазмообразующей среды поверхность ЦСО может приобретать или гидрофильные, или гидрофобные свойства, что наблюдается в виде изменения адгезионных характеристик.

В результате их взаимодействия с ВЧЕН-разрядом произошло упорядочение структуры материала за счет структурно-динамических изменений без какой-либо химической модификации волокон. А диэлектрические исследования показали снижение удельного сопротивления в 10 раз на всем диапазоне заданных частот, что привело к росту гидрофобных характеристик при обработке образцов в потоке ВЧЕН плазмы в среде пропана.

На следующем этапе оценено влияние режимов обработки в потоке ВЧЕН плазмы на нефтепоглощение, водопоглощение и эффективность очистки поверхности воды от пленок нефти при различных концентрациях последней образцами ПСМ₂ (таблицы 3.8 - 3.11).

Таблица 3.8 – Значения максимального нефтепоглощения плазмообработанных образцов ПОЗК в статических условиях (5 см³ нефти на поверхности 60 см³ воды)

Режим обработки	ПОЗЯ	ПОЗП	ПОЗО
Нативный	4,89 ^д /5,29 ^к	4,93/5,33	4,74/5,27
1*	6,21/6,57	5,81/6,15	4,85/5,56
2*	4,86/5,05	5,43/5,53	5,09/5,50
3*	5,83/6,28	4,73/5,47	5,95/6,78
4*	5,20/5,81	4,75/4,93	4,89/5,70
5*	5,91/5,94	5,60/5,80	5,89/6,63
6*	5,21/5,20	5,31/4,83	4,97/5,92
7*	6,15/6,46	5,50/5,73	5,01/6,30
8*	5,36/6,37	4,71/4,60	5,25/5,55
9*	5,26/5,44	4,46/5,11	5,80/5,66
10*	6,09/6,16	5,84/5,96	5,45/6,41

д – нефть отложения девона, к – нефть отложения карбона

Таблица 3.9 – Значения нефтепоглощения, водопоглощения и эффективности очистки воды от пленок нефти при использовании плазмообработанных образцов ПОЗЯ (3 см³ нефти на поверхности 60 см³ воды)

№ режима обработки	Нефтепоглощение, г/г	Водопоглощение, г/г	Эффективность очистки, %
ПОЗЯ	3,760 ^д /4,180 ^к	1,220/1,570	95,13/96,67
1*	3,640/3,942	0,975/1,244	99,81/99,82
2*	3,816/3,994	1,153/1,301	99,74/99,63
3*	3,827/4,138	1,164/1,444	99,74/99,67
4*	3,776/4,076	1,113/1,382	99,74/99,67
5*	3,648/3,960	0,983/1,262	99,81/99,82
6*	3,697/3,992	1,033/1,296	99,78/99,74
7*	3,646/3,947	0,982/1,251	99,78/99,74
8*	3,765/4,177	1,103/1,483	99,70/99,67
9*	3,705/4,138	1,043/1,443	99,70/99,70
10*	3,655/4,076	0,991/1,379	99,78/99,78

д – нефть отложения девона, к – нефть отложения карбона

Таблица 3.10 – Значения нефтепоглощения, водопоглощения и эффективности очистки воды от пленок нефти плазмообработанных образцов ПОЗП (3 см³ нефти на поверхности 60 см³ воды)

№ режима обработки	Нефтепоглощение, г/г	Водопоглощение, г/г	Эффективность очистки, %
Нативная	2,57 ^д /2,603 ^к	1,76/0,877	96,2/96,3
1*	2,57/2,604	0,49/0,866	96,2/90,4
2*	2,47/2,603	0,92/0,451	96,5/96,3
3*	2,67/2,703	0,27/0,327	96,2/96,3
4*	2,57/2,603	0,56/0,387	96,2/96,3
5*	2,67/2,603	0,26/0,057	96,2/96,3
6*	2,57/2,603	0,97/0,537	96,25/96,3
7*	2,67/2,503	1,16/0,617	96,25/92,6
8*	2,57/2,603	0,59/0,347	96,2/96,3
9*	2,57/2,603	1,80/0,397	96,25/96,3
10*	2,57/2,603	0,45/0,517	96,25/96,3

д – нефть отложения девона, к – нефть отложения карбона

Таблица 3.11 – Значения нефтепоглощения, водопоглощения и эффективности очистки воды от пленок нефти при использовании плазмообработанных образцов ПОЗО (3 см³ нефти на поверхности 60 см³ воды)

№ режима обработки	Нефтепоглощение, г/г	Водопоглощение, г/г	Эффективность очистки, %
Нативная	2,57 ^д /2,603 ^к	1,76/0,877	96,2/96,3
1*	2,48/2,603	0,91/0,451	93,02/96,3
2*	2,56/2,603	0,57/0,387	96,2/96,3
3*	2,66/2,703	0,28/0,327	99,77/96,3
4*	2,57/2,604	0,49/0,866	96,4/90,4
5*	2,66/2,603	0,27/0,057	99,77/96,3
6*	2,56/2,603	0,60/0,347	96,02/96,3
7*	2,55/2,603	0,99/0,537	95,65/96,3
8*	2,63/2,503	1,20/0,617	98,65/92,6
9*	2,57/2,603	1,80/0,397	96,40/96,3
10*	2,57/2,603	0,45/0,517	96,10/96,3

д – нефть отложения девона, к – нефть отложения карбона

Таким образом, в результате полученных экспериментальных данных найдено, что наилучшие результаты по эффективности удаления пленок нефти с поверхности воды достигнуты для образцов ЦСО, обработанных в потоке ВЧЕН плазмы в среде пропана с бутаном (в режиме № 5) и аргона с пропаном (в режимах № 3 и 7) при давлении $P = 26,6$ Па, расходе газа $Q = 0,06$ г/сек.

Следовательно, для определения оптимальных условия для проведения модификации образцов ЦСО в дальнейшем проводилось варьирование значений, силы тока (I_a , А) и напряжения (U_a , кВ) на аноде и времени (t , мин) (таблица 3.12).

В результате процесса плазменной обработки, выявлены режимы с наилучшими значениями у полученных образцов по нефтеемкости, водопоглощению и эффективности очистки воды от пленок нефти в статических условиях (таблицы 3.13-3.15) – №11а, №11б, 22б.

Таблица 3.12 – Режимы модификации ЦСО в средах: а) аргон – пропан; б) пропан - бутан (70:30)

Режим	I _a , А	U _a , кВ	t, с
11	0,6	1,5	60
12		2,0	
13		2,5	
14		3,0	
15		3,5	
16	0,3	2,5	
17	0,4		
18	0,5		
19	0,7		
20	0,8		
21	0,6	2,5	180
22			300
23			600
24			900
25			1200

Таблица 3.13 – Значения нефтеемкости, водопоглощения и эффективности очистки воды от пленок нефти для образцов ПОЗО (3, 5 и 7 см³ нефти на 60 см³ воды)

№ образца	Объем нефти, см ³	Нефтеемкость, г/г	Водопоглощение, г/г	Эффективность очистки, %
ПОЗО	3	2,565 ^д /2,690 ^к	1,755/0,877	96,21/96,3
	5	4,444/4,504	0,385/1,185	99,86/99,98
	7	6,223/6,305	0,606/0,394	99,89/99,97
11а	3	2,663/2,698	0,810/0,687	99,88/99,82
	5	4,429/4,495	0,230/0,984	99,53/99,78
	7	6,214/6,302	0,375/0,217	99,86/99,93
11б	3	2,662/2,701	0,731/0,669	99,85/99,92
	5	4,384/4,499	0,211/0,840	99,86/99,86
	7	6,220/6,302	0,479/0,267	99,84/99,93
22б	3	2,663/2,702	0,810/0,631	99,88/99,97
	5	4,444/4,503	0,215/0,896	99,73/99,97
	7	6,220/6,302	0,469/0,287	99,84/99,92

д – нефть отложения девона, к – нефть отложения карбона

а) аргон – пропан; б) пропан - бутан (70:30)

Таблица 3.14 – Значения нефтеемкости, водопоглощения и эффективности очистки воды от пленок нефти для образцов ПОЗЯ (3, 5 и 7 см³ нефти на 60 см³ воды)

№ образца	Объем нефти, см ³	Нефтеемкость, г/г	Водопоглощение, г/г	Эффективность очистки, %
ПОЗЯ	3	2,540 ^д /2,610 ^к	1,220/1,570	95,13/96,67
	5	4,443/4,495	0,477/0,685	99,84/99,78
	7	6,223/6,297	0,417/0,343	99,89/99,84
11а	3	2,665/2,697	0,775/0,273	99,81/99,78
	5	4,447/4,503	0,291/0,144	99,93/99,93
	7	6,224/6,302	0,158/0,078	99,93/99,93
22а	3	2,668/2,698	0,784/0,269	99,93/99,82
	5	4,445/4,498	0,425/0,372	99,89/99,84
	7	6,222/6,298	0,236/0,192	99,87/99,86
22б	3	2,655/2,695	0,825/0,587	99,81/99,70
	5	4,444/4,497	0,426/0,473	99,87/99,82
	7	6,223/6,302	0,436/0,138	99,89/99,92

д – нефть отложения девона, к – нефть отложения карбона

а) аргон – пропан; б) пропан - бутан (70:30)

Таблица 3.15 - Значения нефтеемкости, водопоглощения и эффективности очистки воды от пленок нефти для образцов ПОЗП (3, 5 и 7 см³ нефти на 50 см³ воды)

№ образца	Объем нефти, см ³	Нефтеемкость, г/г	Водопоглощение, г/г	Эффективность очистки, %
ПОЗП	3	2,66 ^д /2,693 ^к	1,323/0,847	99,62/99,63
	5	4,444/4,495	0,316/0,696	99,86/99,78
	7	6,223/6,298	0,358/1,395	99,89/99,86
11а	3	2,655/2,665	0,715/0,168	99,81/99,88
	5	4,447/4,498	0,183/0,257	99,93/99,84
	7	6,225/6,302	0,211/0,605	99,91/99,92
22а	3	2,667/2,667	0,889/0,172	99,88/99,82
	5	4,445/4,497	0,267/0,263	99,89/99,82
	7	6,224/6,297	0,296/0,813	99,90/99,84
22б	3	2,666/2,696	1,004/0,373	99,85/99,74
	5	4,445/4,495	0,285/0,301	99,89/99,78
	7	6,223/6,301	0,313/0,906	99,89/99,90

д – нефть отложения девона, к – нефть отложения карбона

а) аргон – пропан; б) пропан - бутан (70:30)

Как видно из приведенных данных таблиц 3.13-3.15, наибольшая эффективность очистки от нефти достигается для образцов ПОЗК, обработанных в среде пропана с бутаном (70:30) в режиме №1а [144-151, 153]. Степень удаления нефти с поверхности воды при использовании плазменнообработанных образцов составила около 99,9 %. Таким образом, из приведенных выше данных видно, что модифицирование поверхности ПОЗК ВЧЕН плазмой способствует усилению гидрофобных свойств и увеличению нефтеемкости (таблица 3.6) за счет роста суммарного объема пор и удельной поверхности ЦСО.

Что же касается предварительно высушенных и измельченных образцов ЛО, то оптимальные результаты достигнуты при обработке образцов в среде аргона с пропаном (70:30), времени контактирования 1 мин, $P = 26,6$ Па, $I_a = 0,5$ А, $U_a = 7,5$ кВ [152-154] (таблица 3.16).

Таблица 3.16 – Эффективность очистки пленок нефти (7 см^3 нефти на 50 см^3 воды) с поверхности воды образцами ЛО

СМ	Режим	Эффективность, %
БО	Нативный	93,75
	Режим №3**	98,67
	Режим №10**	98,69
	Режим №1**	98,53
	Режим №9**	98,65
ТО	Нативный	92,59
	Режим №3**	97,31
	Режим №10**	97,46
	Режим №1**	97,07
	Режим №9**	97,08
СЛО	Нативный	91,25
	Режим №3**	99,43
	Режим №10**	99,42
	Режим №1**	98,71
	Режим №9**	98,84

Таким образом, в результате проведенных экспериментов определены режимы получения гидрофобного ПСМ: для: ПОЗК – среда пропан с бутаном, $P = 26,6$ Па, $I_a = 0,6$ А, $U_a = 1,5$ кВ, $t = 60$ с, $Q = 0,06$ г/с, для ЛО – аргона с пропаном, $P = 26,6$ Па, $I_a = 0,5$ А, $U_a = 7,5$ кВ, $t = 60$ с, $Q = 0,06$ г/с. Кроме того, обнаружено, что присутствие в плазмообразующем газе воздуха приводит к приданию гидрофильных свойств ПСМ. Следует отметить, что плазменообработанные образцы обладают большей нефтеемкостью на 5 % по сравнению с нативными. Кроме того, их применение возможно при удалении больших концентраций нефти до 100 г/дм³ с поверхности воды, чем при использовании кислотообработанных образцов.

На следующем этапе исследовалась термическая модификация поверхности ЦСО с целью получения ПСМ более стойкого к биодеструкции, гниению и разложению, обладающего большей нефтеемкостью.

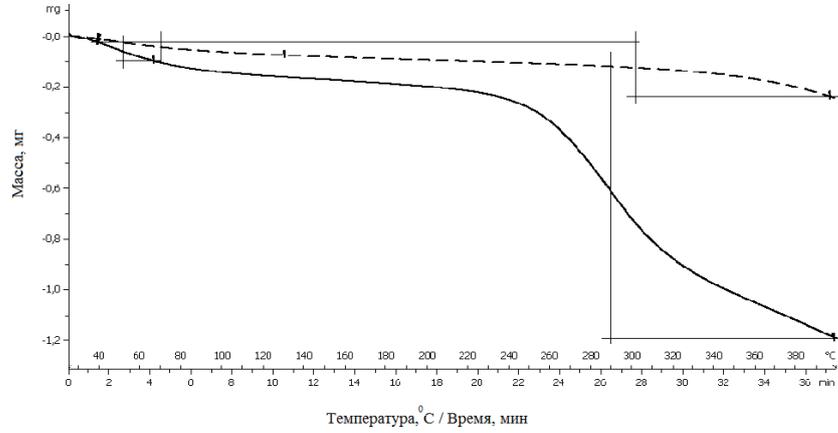
3.1.3. Термическая модификация целлюлозосодержащих отходов

Известно, что во время термической модификации структура материала изменяется на молекулярном уровне – образуется углерод. Волокна и связи расщепляются под воздействием температуры и давления. При $100 - 170$ °С происходит удаление свободной и связанной влаги, а также других летучих составляющих, в итоге поверхность становится влагоустойчивой, стойкой к деформациям, гниению, заражению паразитам и менее пористой, однако масса продукта уменьшается примерно на 50 % [156].

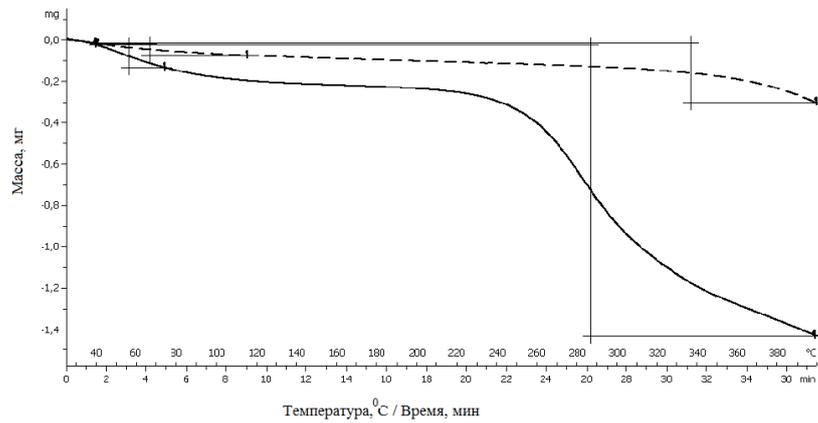
Для выявления необходимой температуры обработки ЦСО проводился ТГА анализ (рисунок 3.19).

Данный метод основан на наблюдении за изменением массы пробы в течение некоторого периода времени при линейном повышении температуры. Обе кривые показывают изменение массы образцов при температурах от 0 до 400 °С. Первоначальная потеря массы относится к удалению влаги. При температуре несколько выше 100 °С масса образца ПОЗК достигает постоянной величины и не меняется до температуры примерно $180-210$ °С, когда как масса

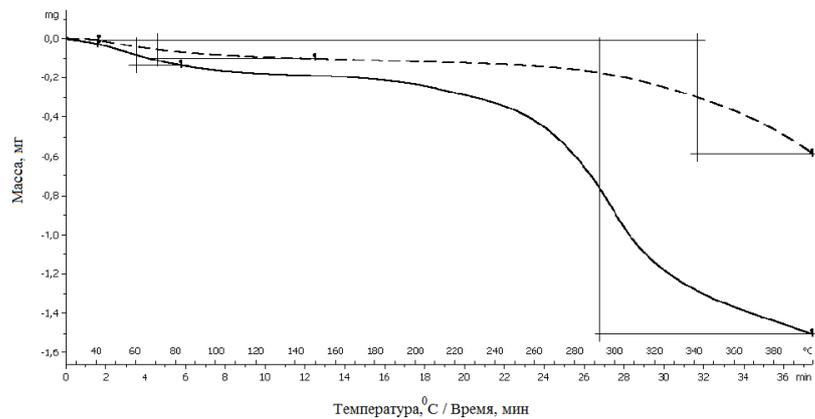
термически обработанных образцов ПОЗП (ТПОЗП) выходит на плато при температуре 130 °С и остается постоянной до 310 °С, ТПОЗЯ и ТПОЗО – 115 °С и остается постоянной до 330 °С.



а)



б)



в)

Рисунок 3.19 – Зависимость изменения массы образцов от температуры и времени:

а) ----ТПОЗП, ———ПОЗП;

б) ----ТПОЗЯ, ———ПОЗЯ; в) ----ТПОЗО, ———ПОЗО

Из полученных данных следует, что нативные образцы ПОЗК можно обрабатывать в интервале температур от 100 до 200 °С, причем вполне подходящим для этого является интервал температур 150-160 °С. Для термически обработанных образцов ЦСО проводились исследования их характеристик, представленные в таблице 3.17 [157-160].

Таблица 3.17 – Показатели нативных и термически обработанных образцов ЦСО

Показатель	ПОЗО	ТПОЗО
Влажность, %	6,34	1,11
Зольность, %	1,43	1,01
Насыпная плотность, г/см ³	0,15	0,12
Суммарный объем пор по воде, см ³ /г	0,852	4,50
Сорбционная емкость по йоду (йодное число, см ³ /г)	2,52	2,87

Адсорбционная способность материалов во многом зависит от количества и размера пор. По данным таблицы 3.17, сорбционная емкость по йоду, характеризующая количество микропор размером ~ 1,0 нм, показала, что наибольшей величиной обладает ТПОЗО, наименьшей – ПОЗО. Данное обстоятельство свидетельствует об образовании пор с другими размерами, то есть полипористых структур.

Сравнение элементного состава ЦСО модифицированного и исходного (таблица 3.18) показывало увеличение массовой доли углерода, снижение содержания Н, N, что может свидетельствовать об уменьшении количества гидроксильных групп в структуре ЦСО.

Кроме того, проводилось сравнение нефтеемкости (рисунок 3.20), водопоглощения (рисунок 3.21) и остаточного содержания нефти в воде после очистки (рисунок 3.22) нативными и термообработанными образцами ПОЗО.

Таблица 3.18 – Результаты элементного анализа образцов нативных и термически обработанных ПОЗК

Образец	N, %	C, %	H, %
ПОЗЯ	4,0	41,9	6,6
ТПОЗЯ	3,8	60,0	3,5
ПОЗО	3,0	43,8	7,2
ТПОЗО	1,7	62,7	4,3
ПОЗП	1,9	40,5	6,3
ТПОЗП	2,1	40,7	3,1

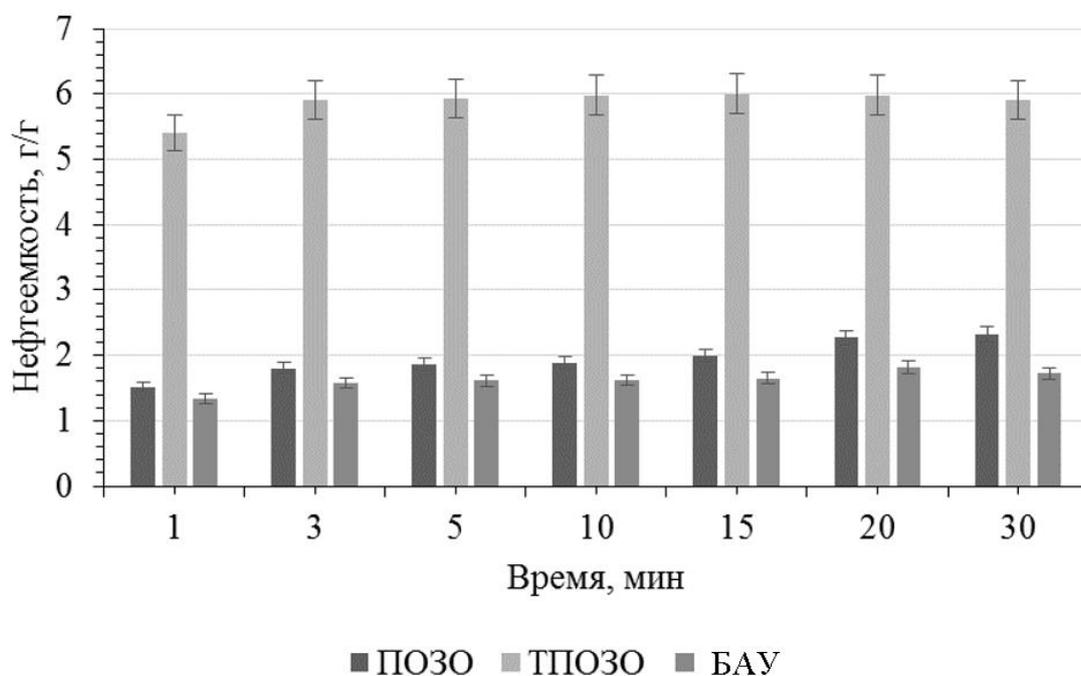


Рисунок 3.20 – Зависимость нефтеемкости образцов СМ от времени

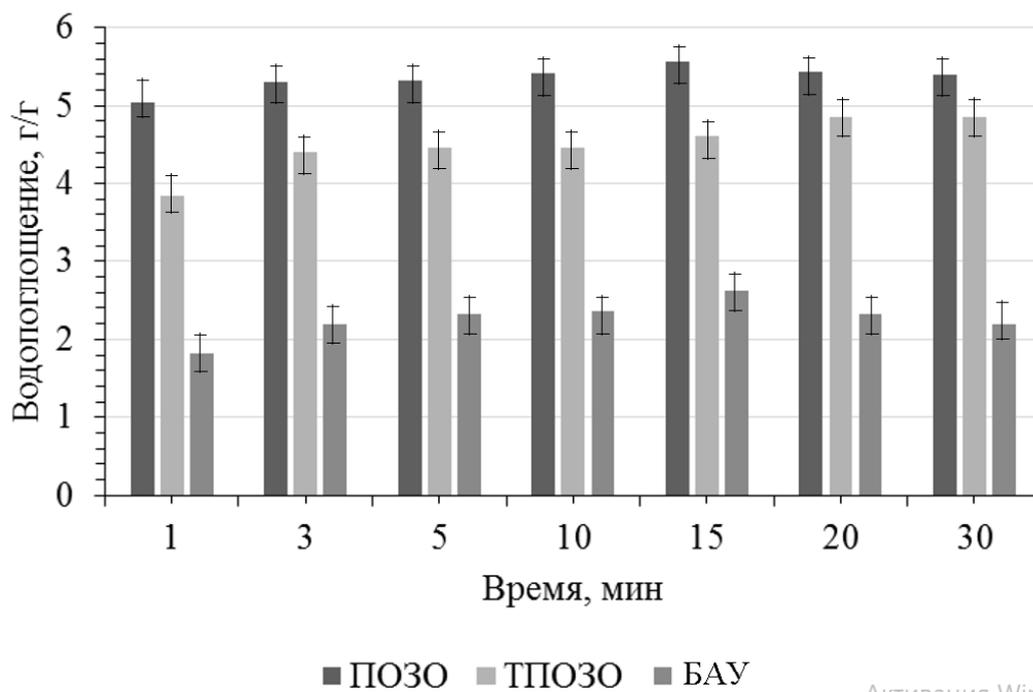


Рисунок 3.21 – Зависимость водопоглощения образцов СМ от времени

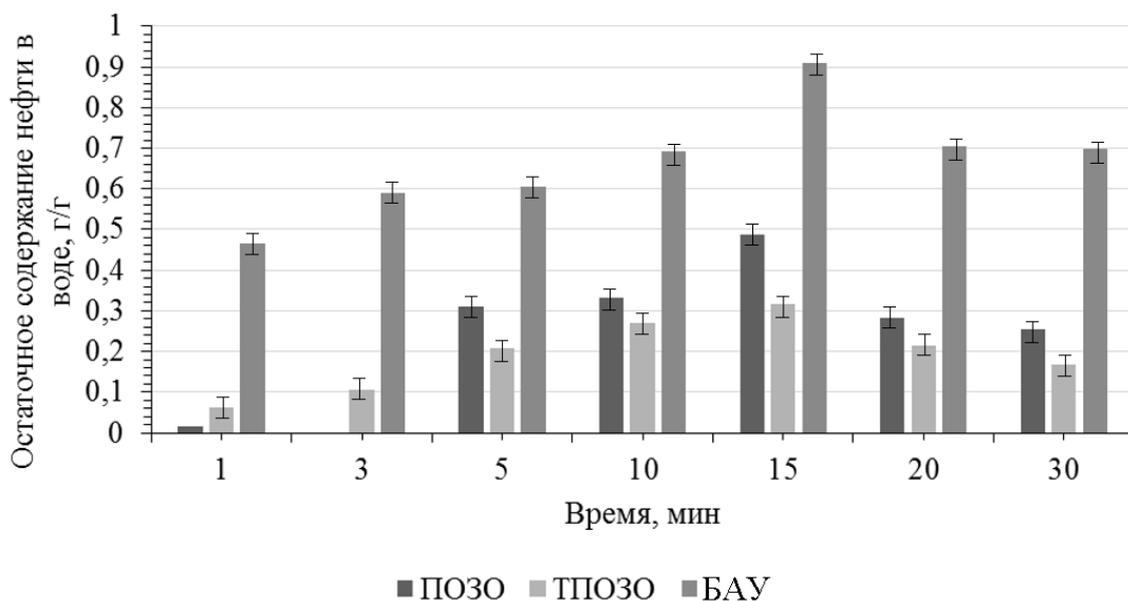


Рисунок 3.22 – Изменение остаточного содержания нефти в воде от времени

При анализе полученных данных, можно сказать, что оптимальное время применения ПСМ в качестве СМ составляет 1-5 мин, далее наблюдается десорбция нефти. Степень удаления нефтяных пятен с поверхности воды для образцов ТПОЗО составила 99,85 %, ПОЗО – 99,45 %, БАУ – 95,88 % .

Как видно из полученных результатов, термическая обработка ЦСО позволяет получить ПСМ₃, которые превосходят БАУ по способности очищать воду от нефти. Термообработка ПОЗК (температура 150 ± 10 °С, время выдержки 20 мин в присутствии кислорода воздуха) способствует уменьшению водопоглощения, росту плавучести, что связано с увеличением пористости образцов и количества углерода в составе матрицы в результате проведения модификации, однако приводит к потере массы нативных образцов на 20-30 %.

Выводы по главе 3.

Таким образом, в результате проведенных изысканий по утилизации ЦСО определены наиболее оптимальные условия, технические параметры получения ПСМ и границы их применения для ликвидации разливов нефти с водной поверхности, представленные на таблица 3.19.

Показано, что проведение модификации ЦСО приводит к потере массы вторичных материальных ресурсов:

- химическим методом – на 15-30 %;
- физико-химическим – в потоке высокочастотной емкостной низкотемпературной (ВЧЕН) плазмы пониженного давления – на 5-10 %;
- физическим – на 20-30 %.

При производстве ПСМ названными методами необходимо учитывать данные потери при составлении затрат на сырье, так это влияет на себестоимость готовых изделий бонов/матов.

Следовательно, найденные границы применения ПСМ позволяют расширить спектр их использования, в частности, в виде фильтрующей загрузки для очистки СВ от ионов ИМ и растворенных компонентов нефти.

Таблица 3.19 – Оптимальные условия получения ПСМ и границы их применения для ликвидации разливов нефти с водной поверхности

Метод обработки (вид СМ)	Режим	Увеличение нефтеемкости	Увеличение эффективно- сти очистки	Концентрация нефти
Химический (ПСМ ₁)	1 % раствор H ₂ SO ₄ 60 минут при температуре 20±5 °С	15-20 %	3-10 %	До 20 г/дм ³
Физико-химический (ПСМ ₂)	ПОЗК в среде пропана с бутаном (режим P = 26,6 Па, I _a = 0,6 А, U _a = 1,5 кВ, t = 60 с, Q = 0,06 г/с), ЛО – аргона с пропаном (режим, P = 26,6 Па, I _a = 0,5 А, U _a = 7,5 кВ, t = 60 с, Q = 0,06 г/с)	15-30 %	4-10 %	До 100 г/дм ³
Физический (ПСМ ₃)	150±10 °С 30 минут в присутствии кислорода воздуха	20-25 %	3-5 %	До 20 г/дм ³

3.2. Получение полифункциональных сорбционных материалов для очистки вод от растворенных компонентов нефти и ионов металлов

Сточные воды (СВ) промышленных производств очищаются до санитарных норм, как правило, в две стадии – на локальных установках и на сооружениях биологической очистки. Химически загрязненные стоки содержат неорганические и органические вещества с различными свойствами, высокой токсичностью и даже при малых концентрациях нарушают санитарный режим водоемов. Соблюдение предельно допустимых концентраций (ПДК) [161] для многих компонентов производственных СВ в водоемах санитарно-бытового и рыбохозяйственного назначения заставляют предприятия применять эффективные схемы и методы обезвреживания стоков. Поступление и аккумуляция загрязняющих веществ способствует мутации существующей биоты, гибели некоторых видов живых организмов, эвтрофикации водоемов, ухудшению качества пресных вод и т.д.

Таким образом, несмотря на усовершенствование существующих технологий, реорганизацию производств, строительство очистных сооружений, улучшение качества поверхностных и подземных вод, в целом, не наблюдается из-за продолжающегося увеличения объема сброса загрязнений с урбанизированных территорий, промышленных площадок, автомобильных дорог, полигонов твердых бытовых и промышленных отходов и т.д., а также значительного количества чрезвычайных ситуаций в результате аварий и катастроф в промышленности, на транспорте и в других отраслях.

3.2.1. Исследование применения целлюлозосодержащих отходов для очистки вод от растворенной нефти и ионов металлов

На основании литературных источников по адсорбции ИМ, нефти и НП ЦСО, можно сказать о том, что удаление перечисленных ЗВ из СВ является комплексным процессом, который включает химическую адсорбцию, комплексообразование, ионный обмен, образование гидроксидов металлов на поверхности и поверхностную адсорбцию [162-163], а для НП – явление адгезии.

Исследованные образцы ПСМ показали, что их возможно применять для ликвидации разливов нефти с поверхности воды. Поэтому предложено в дальнейшем исследовать характеристики ЦСО по отношению к ИМ и растворенным компонентам нефти (таблица 3.20) [164-172].

Таблица 3.20 – Адсорбционная емкость ЦСО по отношению к ионам металлов ($C_{исх} 100 \text{ мг/дм}^3$) и растворенным компонентам нефти ($C_{исх} 1 \text{ мг/дм}^3$)

ЦСО	Fe _{общ} , мг/г	Cu ²⁺ , мг/г	Zn ²⁺ , мг/г	Ni ²⁺ , мг/г	Нефть, мг/г
ПОЗП	40,00	53,00	58,55	32,30	0,6493
ПОЗО	40,00	52,00	65,50	33,90	0,6579
ПОЗЯ	47,00	44,00	51,80	33,90	0,7041

По данным таблицы 3.20 следует отметить, что наибольшее значение по адсорбционной емкости образцов ПОЗК достигается для ионов цинка (II), наименьшее для ионов никеля (II). В целом сравнивая полученные значения следует отметить, что данный вид СМ можно применять для локальной очистки вод, так как адсорбционная емкость нативных образцов невелика.

Для определения механизма процесса извлечения ИМ из модельных вод проведены эксперименты по определению значений кислотного числа (КЧ) (рисунки 3.23 и 3.24), исследования ИК-спектров (рисунки 3.25-3.26), ЭПР (рисунки 3.27, 3.28) как для исходных ЦСО, так и для ПСМ.

Первоначально провели эксперименты по определению количества кислотных (КЧ) и эфирных групп (ЭЧ) в исходных образцах ПОЗК, а также после их использования для очистки вод от ИМ.

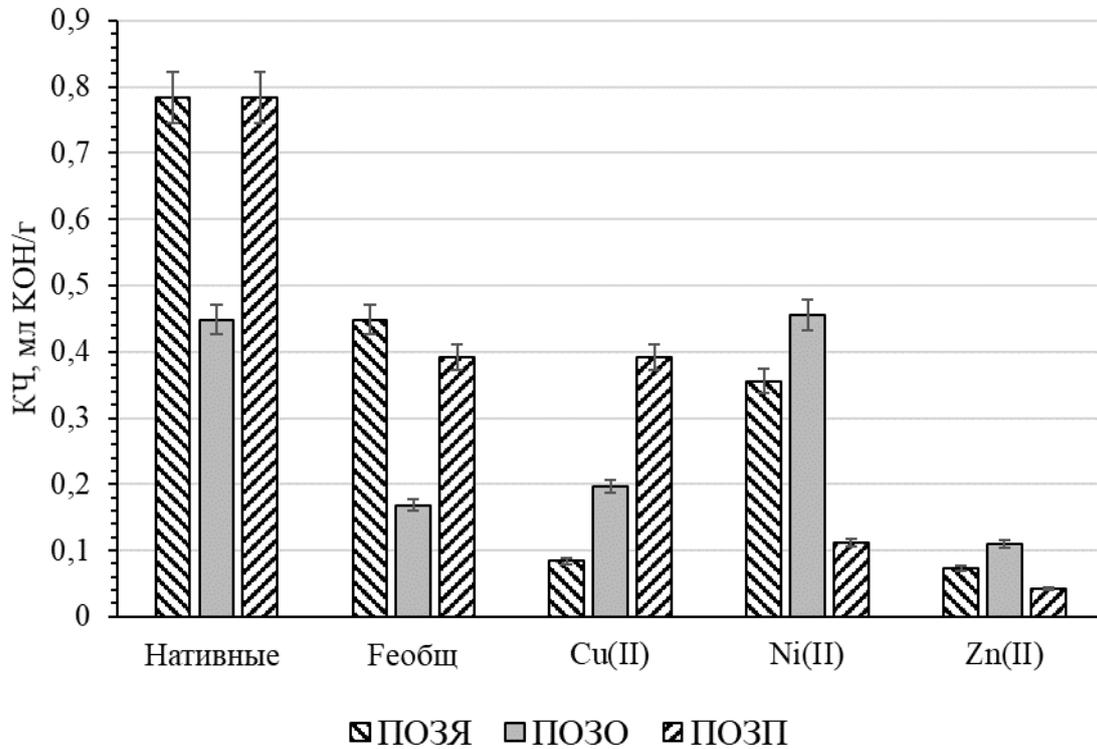


Рисунок 3.23 – Изменение кислотного числа в образцах ПОЗЯ, ПОЗО и ПОЗП до и после очистки МВ от ионов металлов

Из рисунков 3.23 и 3.24 можно увидеть уменьшение значений КЧ и ЭЧ, что свидетельствует о том, что число кислотных и эфирных групп в ПОЗК и образцах с адсорбированными ИМ уменьшается, что приводит к снижению их концентрации в очищенных МВ. Все это говорит о протекании реакции с функциональными группами органических соединений (лигнин, целлюлоза, пентозаны, экстрактивными веществами), входящими в состав растительных отходов. Аналогичная картина наблюдается и для образцов ЛО.

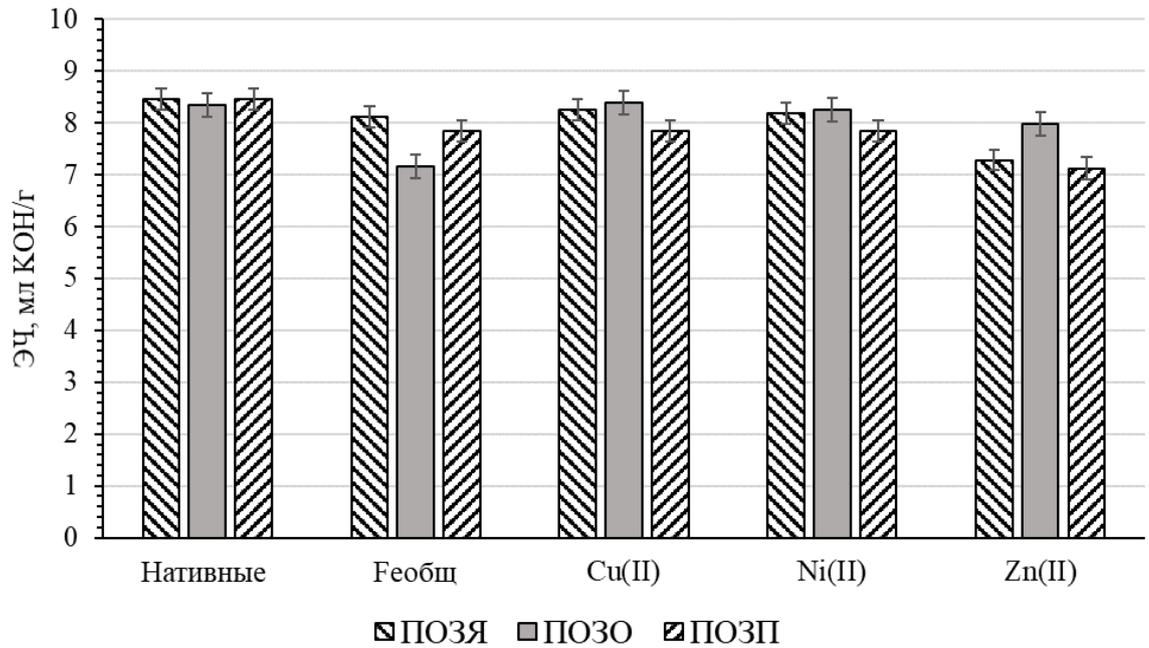


Рисунок 3.24– Изменение эфирного числа групп в ПОЗЯ, ПОЗО и ПОЗП, до и после очистки МВ от ионов металлов

Методами ИК-спектроскопии (рисунок 3.25 - 3.26) и ЭПР (рисунок 3.27 и 3.28) подтверждено образование химической связи между активными группами ЦСО и ИМ.

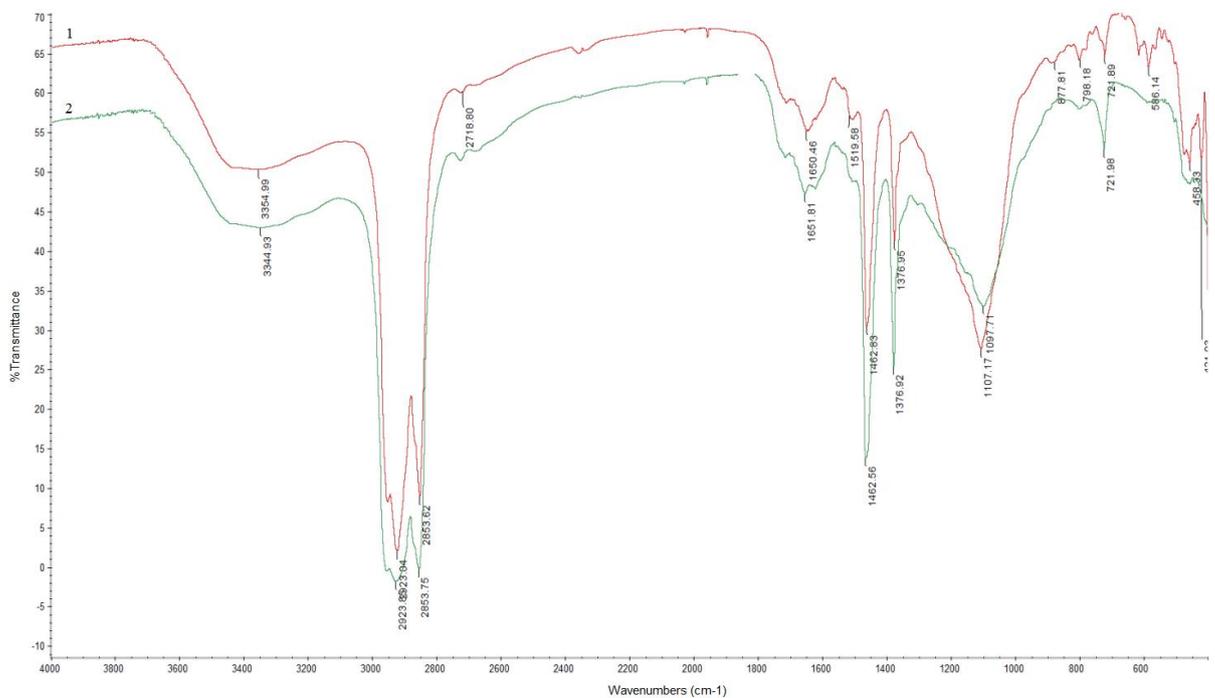


Рисунок 3.25– ИК спектр плодовых оболочек зерен пшеницы: 1 - ПОЗП; 2 – ПОЗП+ ионы цинка

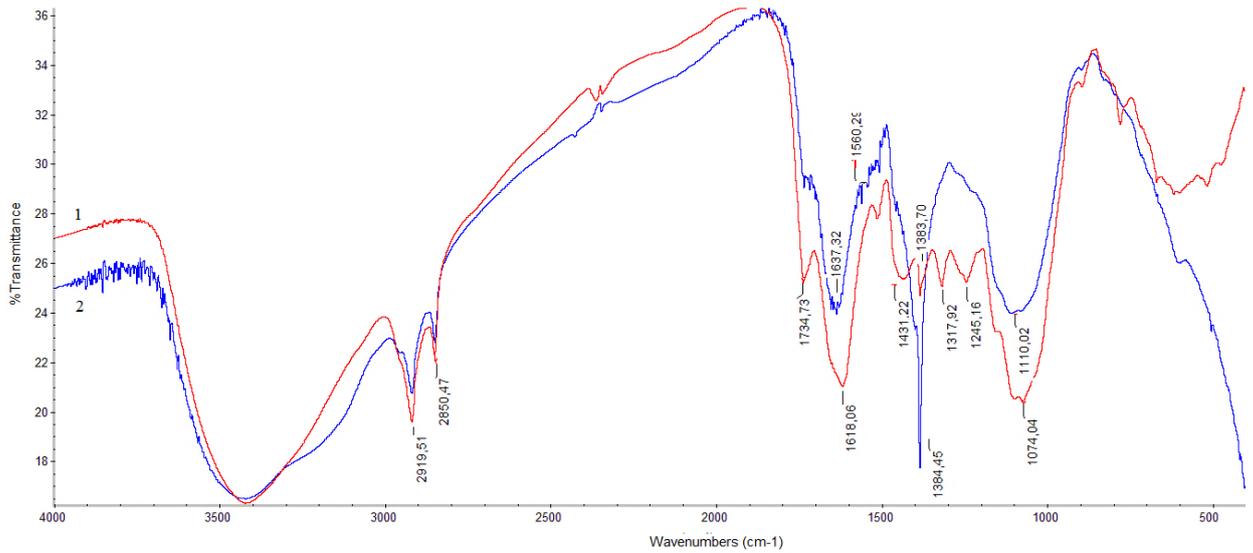


Рисунок 3.26 – ИК спектры березового опада: 1 – БО; 2 – БО с ионами железа

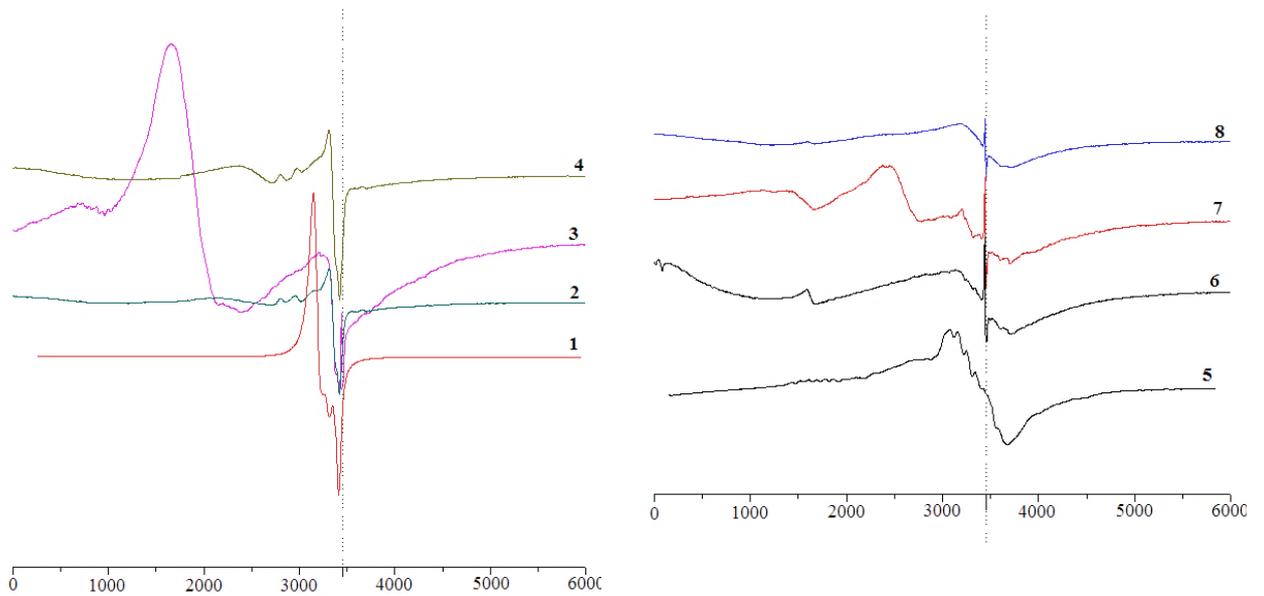


Рисунок 3.27 – Спектры ЭПР: 1) образца $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 2) образцов ПОЗЯ, 3) ПОЗП, 4) ПОЗО, обработанных раствором сульфата меди

Рисунок 3.28 – Спектры ЭПР: 5) образца $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 6) образцов ПОЗЯ, 7) ПОЗП, 8) ПОЗО, обработанных раствором хлорида железа

Сравнение ИК спектров образцов ЦСО в нативном виде и насыщенных ионами металлов (рисунок 3.25-3.26) показало уменьшение интенсивности полос

поглощения $\text{C}=\text{O}_{\text{вал}}$ 1740-1750 cm^{-1} , $\text{C}-\text{O}_{\text{вал}}$ и $\text{CH}_{3\text{деф}}$ – 1240-1245 cm^{-1} , что подтверждает взаимодействие ИМ с группами $>\text{C}=\text{O}$ и $-\text{OH}$.

На рисунке 3.24 приведены спектры ЭПР CuSO_4 и ПОЗК, обработанного водным раствором CuSO_4 .

Спектральные линии №1 и № 5 отражают спектры модельных образцов. Изменение характера спектра в насыщенных образцах ИМ говорит об изменении параметров спинового гамильтониана, связанного с изменением ближайшего окружения иона. Аналогичная картина наблюдается и при адсорбции ЦСО ионов железа (рисунок 3.28).

Таким образом, очистка воды от ИМ ЦСО протекает по механизму ионного обмена, а если же говорить об адсорбции нефти, то мы можем говорить только о физическом процессе.

В дальнейшем исследовалась очистка вод от растворенных компонентов компонентов нефти и ИМ образцами ЦСО, обработанных химическим (кислотной), физико-химическим (высокочастотной низкотемпературной плазменной обработки в разных средах и электрическим разрядом коронного типа), термическими методами. Кроме того, модификация поверхности позволяет увеличить срок хранения и эксплуатации ПСМ, так как происходит удаление физических, механических и биологических примесей.

3.2.2. Исследование применения полифункциональных сорбционных материалов для очистки вод от ионов металлов и растворенной нефти

Для определения оптимальных условий получения ПСМ из ЦСО, и границ их применения проводились эксперименты по очистке вод от ИМ и растворенных компонентов нефти образцами ЦСО и ПСМ [164-172].

Как показали проведенные эксперименты в главе 3.1, наилучшие результаты при химической модификации поверхности ЦСО достигались при применении 1 %-ного раствора H_2SO_4 .

Результаты очистки модельных вод от ИМ образцами ПОЗК, обработанными растворами серной кислоты, представлены в таблице 3.21.

Таблица 3.21 – Значения сорбционной емкости (мг/г) образцов ПОЗП/ ПОЗЯ// ПОЗО, обработанных слабыми растворами серной кислоты, по отношению к ионам металлов

Концентрация раствора H ₂ SO ₄ , %	Fe _{общ}	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
Исходное	41,00/47,00//40,00	74,50/64,00//71,10	53,00/44,00//52,00	58,55/65,50//51,80
0,5	51,00/60,00//55,00	80,2/74,5//73,22	60,1/50,1//56,3	63,4/69,9//57,1
1	64,00/81,00//69,00	81,3/91,2//87,13	63,7/54,7//58,9	72,0/79,6//63,8
3	43,00/52,00//44,00	79,3/87,4//82,37	62,0/51,2//57,4	69,8/76,5//60,6

Кроме того, проводились эксперименты по очистке МВ от растворенных компонентов нефти (исходная концентрация 1 г/дм³) и ИМ ($C_{исх}$ 100 мг/дм³) в динамических условиях (рисунок 3.29).

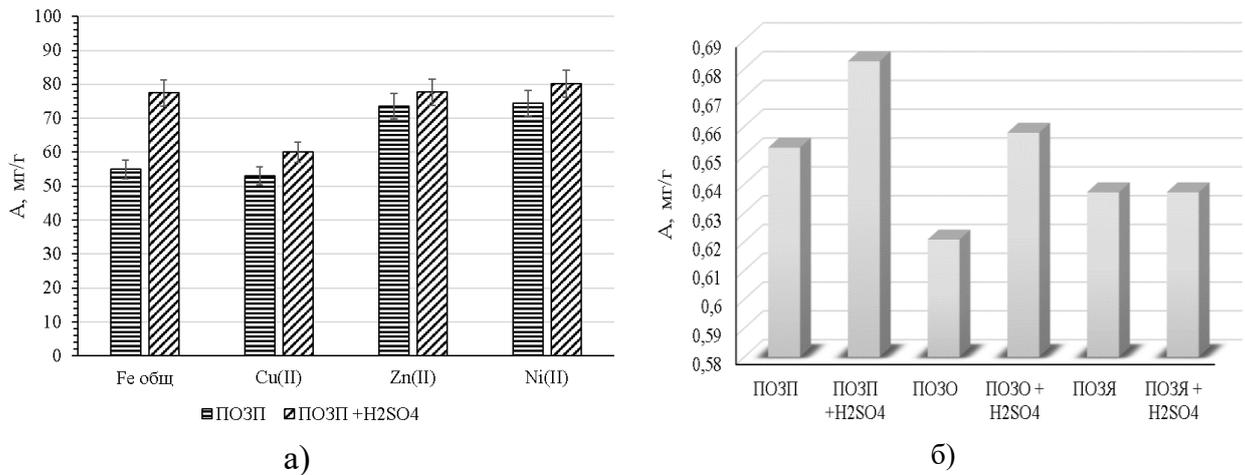


Рисунок 3.29– Изменение адсорбционной емкости нативных и кислотообработанных образцов ПОЗП по отношению к: а) ионам металлов; б) растворенным компонентам нефти

При обработке растительных материалов слабыми растворами кислот происходит разрушение молекул гемицеллюлозы за счет разрыва гликозидных связей, растворение и вымывание низкомолекулярных фрагментов и белков, и, как следствие, протекание деструкции и образование новых поровых пространств.

Как показывают результаты проведенных экспериментов, наблюдалось увеличение степени очистки для ПСМ₁ по сравнению с ЦСО.

Аналогичные эксперименты проводились по очистке МВ от ионов железа нативными и кислотообработанными образцами ЛО. Результаты представлены в рисунке 3.30.

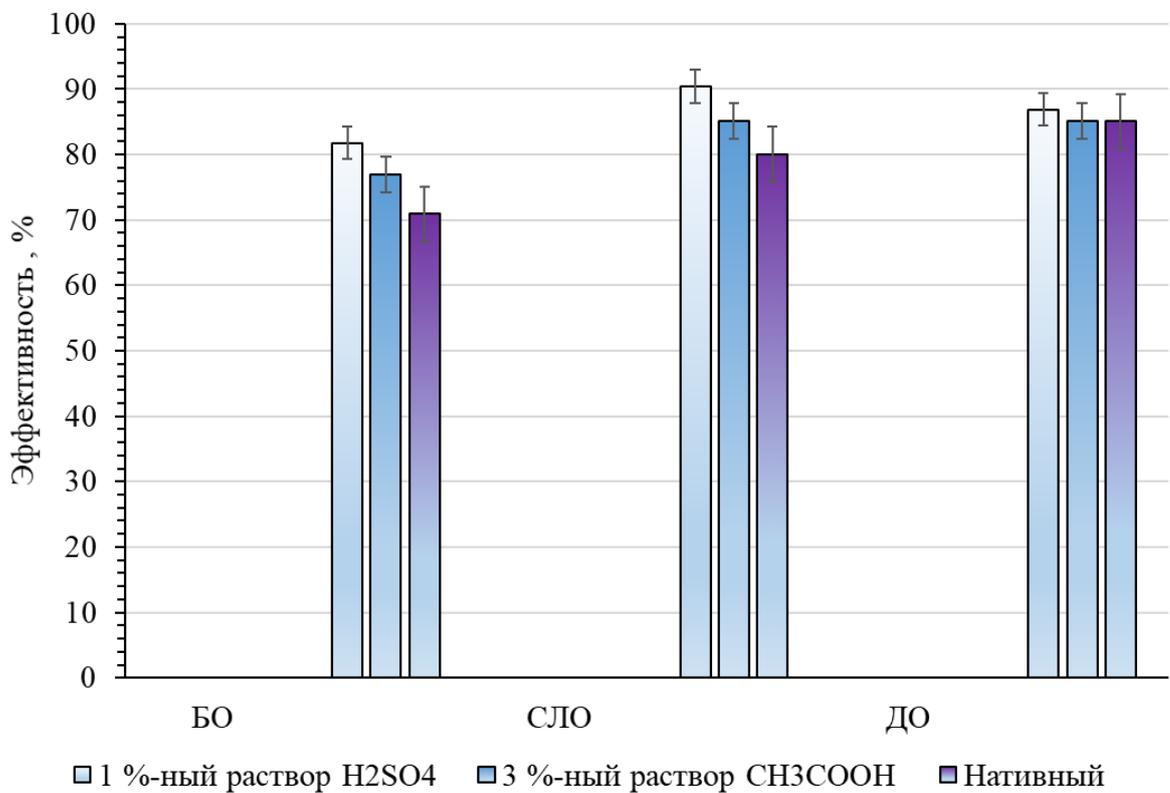


Рисунок 3.30 – Эффективность очистки воды листовым опадом и его модификатов от ионов железа ($C_{исх}$ 100 мг/дм³)

Анализируя данные, представленные на рисунке 3.30, можно сделать вывод, что образцы ЛО, обработанные 1 %-ным раствором H_2SO_4 , обладают эффективностью очистки большей в 2-3 раза, чем обработанные 3 %-ным раствором CH_3COOH .

Эксперименты по очистке воды от растворенных ИМ и нефти показали, что обработка ЦСО 1 %-ным раствором серной кислоты (таблица 3.22) в течение 60 минут при температуре 20 ± 5 °С при соотношении образец: H_2SO_4 1:20 является оптимальным режимом для проведения очистки воды от различного вида ЗВ, при этом потеря по массе ПОЗК и СЛО составила 15-20 %.

Таблица 3.22 – Адсорбционная емкость кислотообработанных образцов ПОЗК

ЦСО	А, мг/г				
	Fe _{общ}	Cu(II)	Zn(II)	Ni(II)	Нефть
ПОЗП	55,00	53,00	73,55	74,50	0,6208
ПОЗП + CH_3COOH	65,00	55,00	75,00	77,00	0,6372
ПОЗП + H_2SO_4	77,50	60,00	77,73	80,20	0,6493
ПОЗО	70,00	52,00	76,80	81,10	0,6208
ПОЗО + CH_3COOH	73,00	53,00	77,00	81,10	0,6493
ПОЗО + H_2SO_4	81,00	56,00	79,70	82,10	0,6579
ПОЗЯ	87,00	44,00	79,90	84,00	0,4874
ПОЗЯ + CH_3COOH	90,00	46,00	80,20	85,60	0,495
ПОЗЯ + H_2SO_4	98,00	52,00	83,76	88,00	0,5355

Поскольку степень очистки модельных вод от растворенной нефти и ИМ химически обработанными ЦСО не достигает значений ПДК, дальнейшие исследования направлены на увеличение эффективности очистки путем физико-химической обработки ЦСО.

На следующем этапе исследовалось влияние ВЧЕН плазменной обработки образцов ЦСО на эффективность очистки вод от растворенных ЗВ [168-172]. Эксперименты также проводились в статических и динамических условиях с целью определения технологического оформления процесса.

Выявлено, что эффект модификации ЦСО в потоке плазмы сохраняется в течение 4 суток [163], далее идет старение ПСМ₂.

Эксперименты по обработке образцов ЦСО проводились согласно подразделу 2.2.2 при режимах, указанных на рисунке 2.8.

Значения эффективности очистки вод от ИМ при применении плазменно-модифицированных образцов ПОЗК представлены в таблице 3.23.

Таблица 3.23 – Эффективность очистки вод от ИМ для плазмообработанных образцов ПОЗП/ ПОЗЯ// ПОЗО

Режим плаз-мообработки	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Fe ²⁺
	ПОЗП/ ПОЗЯ// ПОЗО	ПОЗП/ ПОЗЯ// ПОЗО	ПОЗП /ПОЗЯ// ПОЗО	ПОЗП/ ПОЗЯ// ПОЗО
Нативные	58,55/65,50//51,80	49,5/43,0//47,01	74,50/64,00//71,10	41,00/47,00//40,00
1*	63,30/72,49//83,29	47,8/42,0//45,3	82,4/93,8//90,0	70,5/80,0//76,8
2*	64,19/78,50//63,14	49,9/42,5//46,4	73,8/81,4//79,6	50,1/55,1//49,1
3*	63,23/72,43//75,14	47,8/42,7//45,7	77,3/88,6//82,7	52,00/71,1//64,9
4*	70,22/60,44//75,13	53,00/44,00//52,00	79,6/91,4//88,3	54,05/61,5//56,5
5*	68,22/77,51//74,12	49,8/43,1//47,3	78,1/89,3//86,45	57,9/69,7//58,5
6*	65,23/75,38//73,09	49,9/42,8//47,4	68,7/81,9//80,7	51,0/60,3//58,2
7*	76,32/82,55//83,30	50,0/43,2//47,5	80,3/89,9//87,1	55,1/74,1//63,5
8*	70,18/76,39//75,09	48,9/43,00//47,3	74,5/87,5//82,4	66,6/77,0//71,1
9*	64,24/77,33//69,19	49,6/42,3//46,8	70,2/82,2//84,3	55,0/71,3//63,9
10*	64,22/78,42//73,19	48,6/42,5//45,3	66,1/76,3//79,5	72,7/82,1//78,2

Анализируя полученные данные таблицы 3.23 и рисунков 3.31-3.33, показано, что обработка образцов ПОЗК в режиме № 11а способствует увеличению эффективности очистки модельных вод от Zn²⁺ на 10-20 %, Cu²⁺ – 1-5 %, Ni²⁺ – 5-20 %, Fe²⁺ – 13-18 %, а нефти – на 10 % в статических условиях.

Анализируя данные, представленные на рисунке 3.33, установлено, что эффективность очистки от ИМ возрастает на 2,9 – 8,4 % [172].

Далее в работе исследовалась очистка МВ от растворенной нефти и ИМ плазменнообработанными образцами ПОЗК в динамических условиях (таблица 3.24 и рисунок 3.34), результаты которой показали, что плазменная обработка образцов ПОЗК способствует увеличению гидрофильности, время работы

фильтров с данной загрузкой не велико, дольше используются загрузки из нативных материалов.

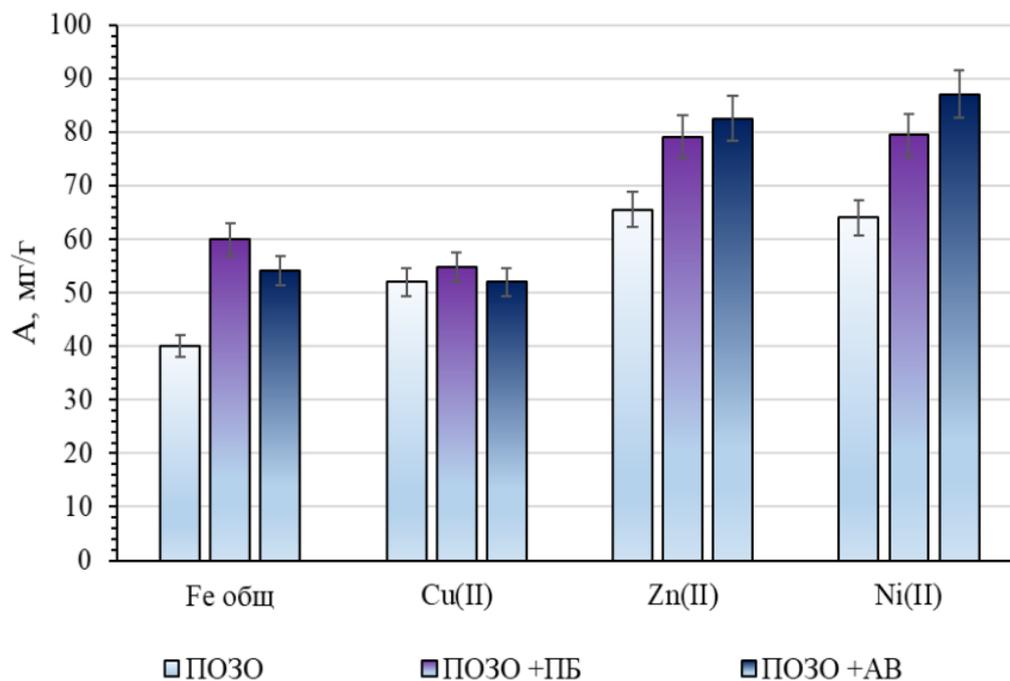


Рисунок 3.31 – Зависимость адсорбционной ёмкости нативных и плазменнообработанных образцов ПОЗО от ИМ

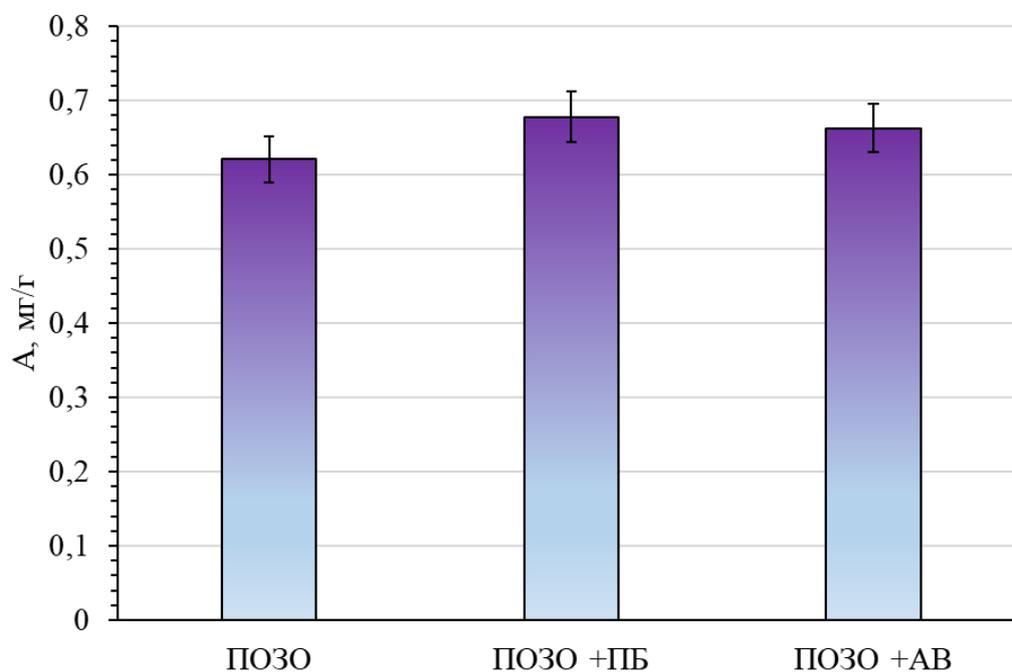


Рисунок 3.32 – Зависимость адсорбционной ёмкости нативных и плазменнообработанных образцов ПОЗО от растворенных компонентов нефти

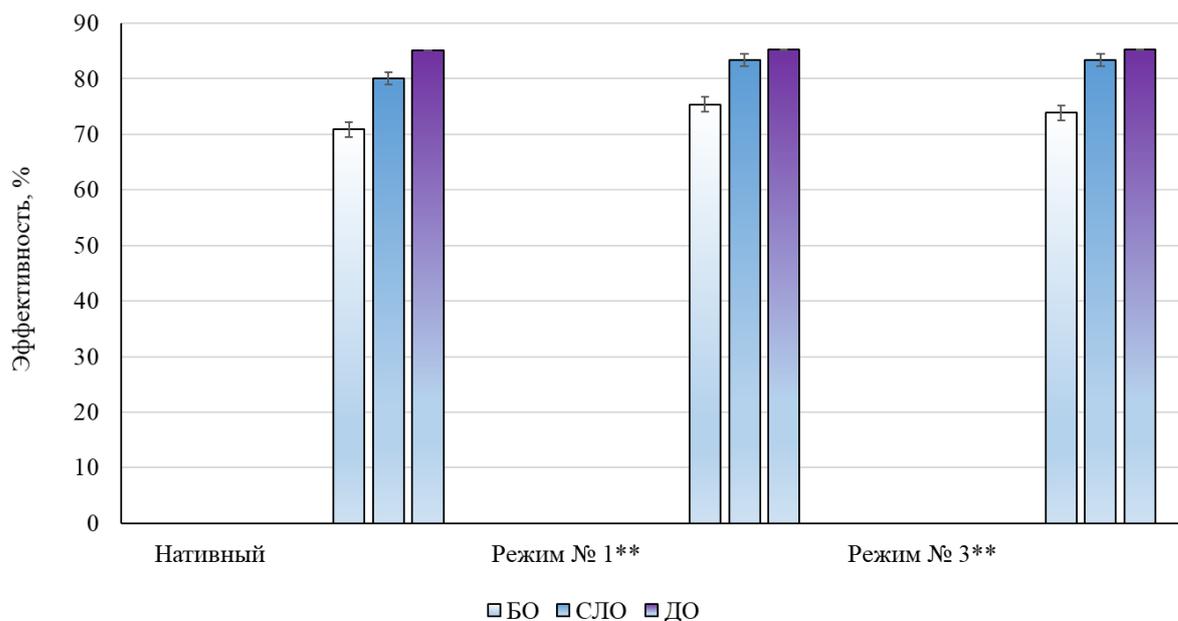


Рисунок 3.33 – Эффективность очистки модельных растворов от ионов железа исходными и плазменнообработанными образцами ЛО ($C_{исх}=100$ мг/дм³)

Таблица 3.24 – Эффективность (%) очистки модельных вод от ИМ с использованием плазмообработанных образцов ЦСО в динамических условиях

Время, мин	ПОЗП	ПОЗП+ПБ	ПОЗО	ПОЗО+ПБ	ПОЗЯ	ПОЗЯ+ПБ
ионов Zn^{2+}						
30	97,3	95,6	95	93	96	94
60	93,23	93,65	86,89	91,89	88,56	92,99
120	91,19	88,18	86,76	86,9	87,98	89,22
180	85,98	84,98	84,98	82,59	84,65	83,02
300	84,68	83,97	84,24	82,16	83,24	82,76
ионов Ni^{2+}						
30	27	28,8	29	33,6	32	35
60	41	44	47	50,2	47	49,7
120	57,6	58	56	62,7	60,5	63,5
180	68	68,7	60	65	74	75,5
300	65,5	67,5	58	62,8	72	74,1
ионов Cu^{2+}						
30	85	84	90	89	97	96
60	80	78	85	84	93	90
120	70	69	76	77	78	78
180	63	63	66	65	67	66
300	61	62	63	63	66	64
ионов Fe^{2+}						
30	92,31	93,82	93,29	95,81	96,19	98,79
60	92,28	93,79	93,25	95,78	96,18	98,77
120	92,24	93,78	93,22	95,75	96,17	98,75
180	92,21	93,75	93,21	95,74	96,15	98,74
300	91,45	93,31	92,67	95,51	95,74	98,33

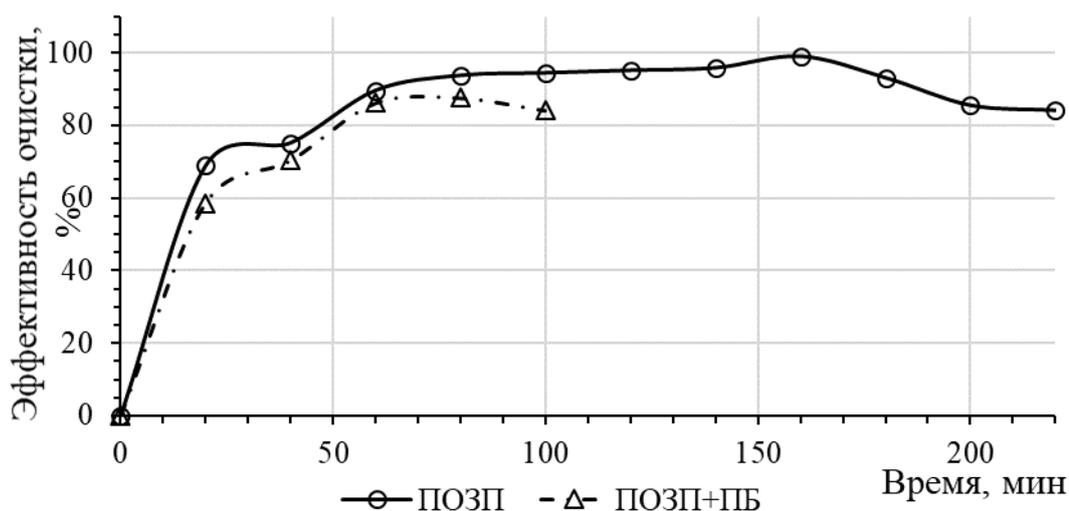


Рисунок 3.34 – Эффективность (%) очистки модельных вод от растворенной нефти с использованием плазмообработанных образцов ЦСО в динамических условиях

На следующем этапе работы исследовано воздействие униполярного коронного разряда на сорбционные свойства ЛО по отношению к ИМ и нефти, а также термической обработки для ПОЗК.

Так как поверхность ЛО при воздействии температур подвергается разрушению, то для модификации данного материала с целью увеличения адсорбционных свойств далее рассматривалась обработка электрическим разрядом коронного разряда [172 - 177]. Последний метод широко применяется для увеличения эффективности очистки воздушных сред за счет уплотнения структуры поверхности полимеров и придания ей заряда.

Коронный разряд является одной из разновидностей газого разряда, возникающего в резко неоднородных полях. Ионизационные процессы электронами происходят только вблизи коронирующего электрода с малым радиусом кривизны, где значения напряженности поля достигают максимума.

Униполярный коронный разряд создает или положительные, или отрицательные ионы, которые возникают между электродами, создавая «корону» вокруг. Основными параметрами коронного разряда являются напряженность поля, плотность объемного заряда, подвижность ионов.

При помещении образцов ЦСО в поток «плазмы» униполярного коронного разряда происходит бомбардировка поверхности биополимера электронами с энергией, превышающей энергию химических связей. При ударе тяжелых ионов и воздействия УФ излучения фрагментам целлюлозы передается импульс с высокой плотностью энергии в результате образуются свободные радикалы, -ОН группы, протекают процессы окисления.

Таким образом, обработка ЦСО в поле униполярного коронного разряда (отрицательного) способствует изменению заряда биополимеров, что увеличивает адсорбционную емкость ПСМ по отношению к положительно заряженным ИМ.

На первом этапе определялись наиболее оптимальные параметры обработки ЛО в поле коронного разряда путем варьирования $U_{\text{пол}}$ при $t_{\text{пол}} = \text{const}$ (рисунок 3.35), а затем изменялось при $U_{\text{пол}} = \text{const}$ (рисунок 3.36).

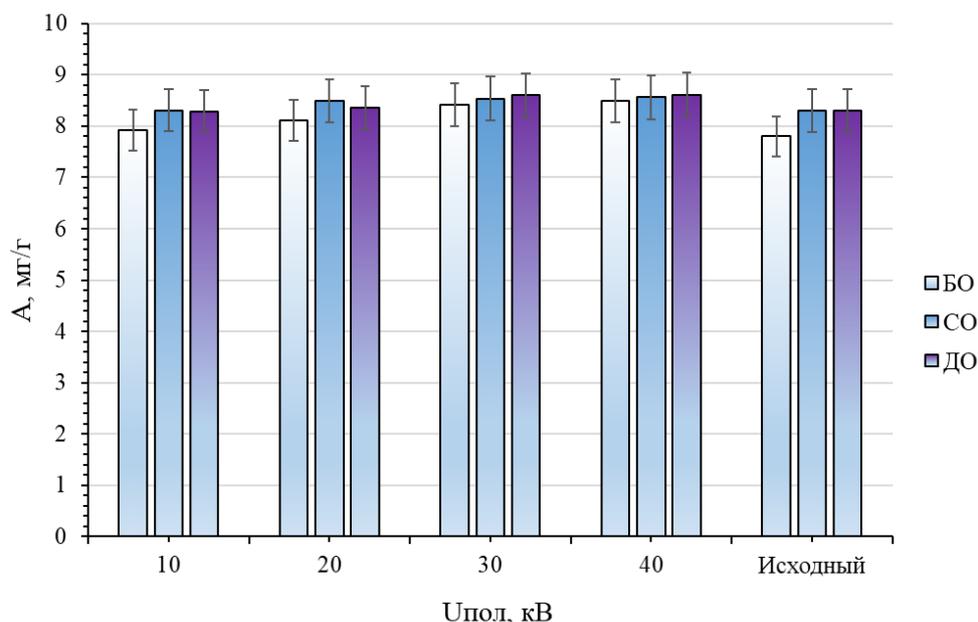


Рисунок 3.35 – Значение адсорбционной емкости листовых опадов по отношению к ионам железа (100 мг/дм^3) ($t_{\text{пол}} = 30 \text{ с}$)

Исходя из данных рисунков 3.35 и 3.36 установлено, что наиболее оптимальными параметрами модификации образцов ЦСО в поле униполярного ко-

ронного разряда являются при $U_{\text{пол}} = 30$ кВ в течение 45 сек [170], что способствует увеличению адсорбционной емкости СМ на 6-12 % по отношению к ионам железа из модельных вод.

Достигнутые значения заряда короннообработанных образцов БО (электрическое напряжение 0,313 кВ, напряженность электрического поля 19,6 кВ/м, электрический заряд 0,172 мкКл/м²), доказывают, что увеличение сорбционной емкости ПСМ по отношению к положительно заряженным ИМ происходит за счет образования при коронном разряде ионов (отрицательно заряженная целлюлоза), ускоренным электрическим полем. Они, достигая образца взаимодействуют с биополимером, происходит рекомбинация ионов на поверхности, вызывая химические изменения [173-177].

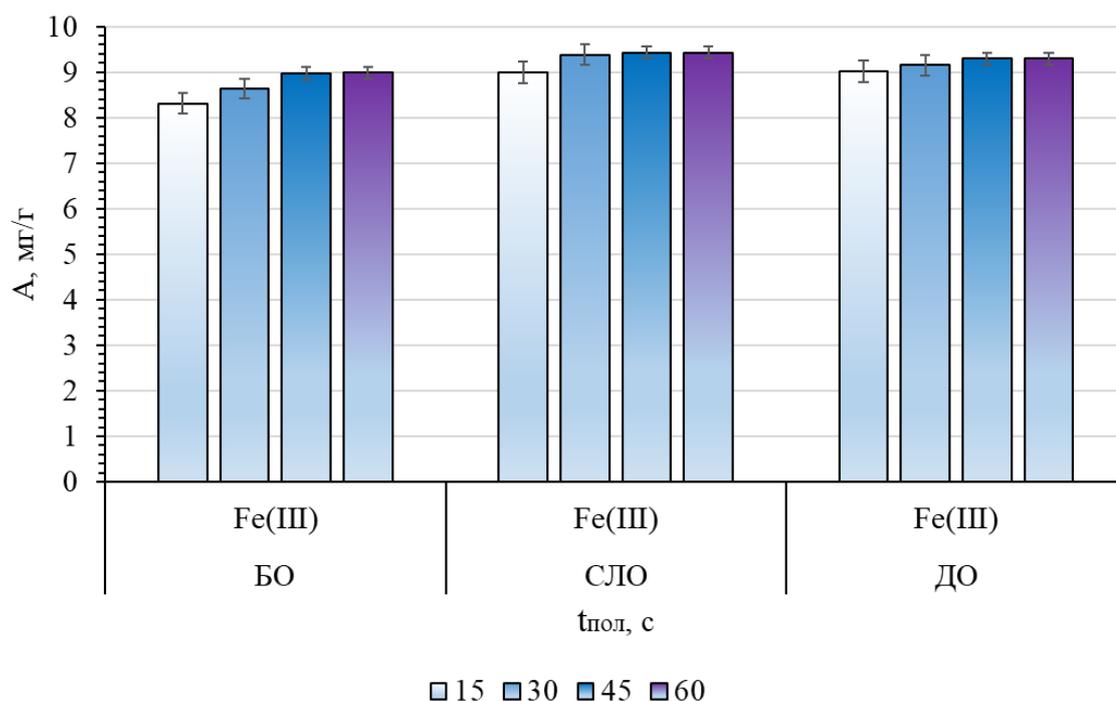


Рисунок 3.36 – Значение адсорбционной емкости листовых опадов по отношению к ионам железа (100 мг/дм³) при $U_{\text{пол}} = 30$ кВ

Следует отметить, что при обработке в поле униполярного коронного разряда происходит (рисунок 3.37) уменьшение шероховатости исходного образца с 32,5 мкм до 8,6 мкм.

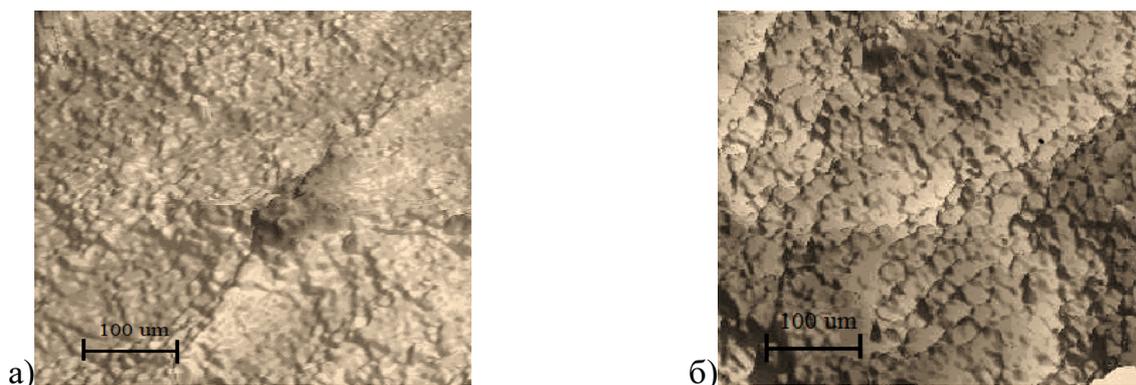


Рисунок 3.37 – Изображение поверхности (а, б) образцов: а) – БО; б) – БО+КО (при $U_{\text{пол}} = 30$ кВ и $t_{\text{пол}} = 45$ с)

Рассматривая же данные краевого угла смачивания образцов (рисунок 3.38) при $U_{\text{пол}} = 30$ кВ и $t_{\text{пол}} = 45$ с, следует отметить увеличение гидрофильных свойств [170].

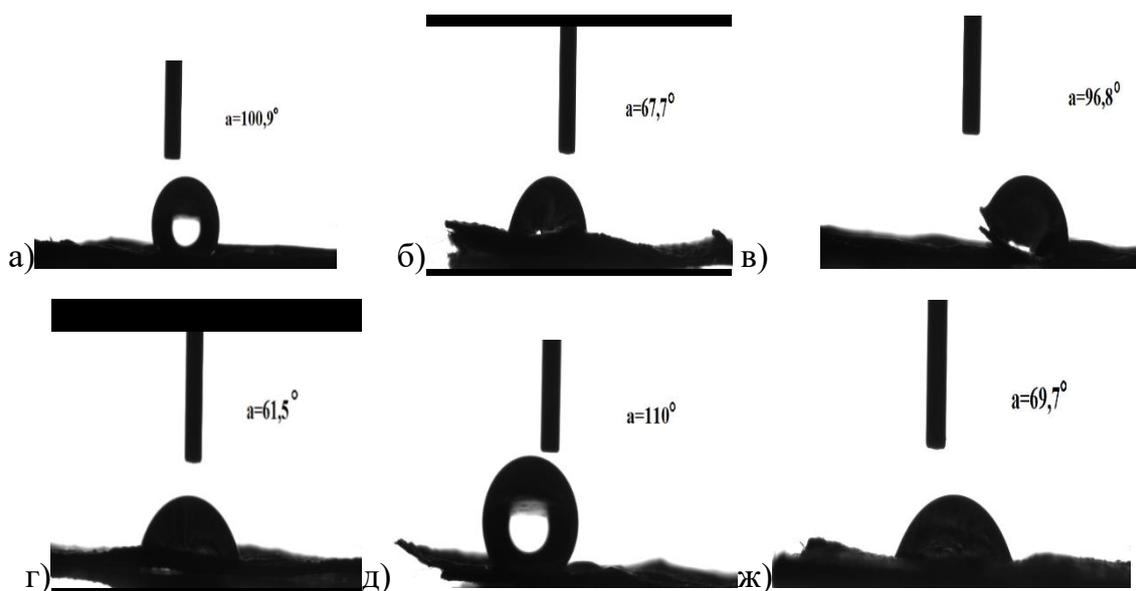


Рисунок 3.38 – Изображения краевого угла смачивания: а) СЛО; б) СЛО+КО; в) ДО; г) ДО+КО; д) БО; ж) БО+КО

Подтверждением роста сорбционных свойств образцов ЦСО является и увеличение степени кристалличности растительных полимеров (рисунок 3.39).

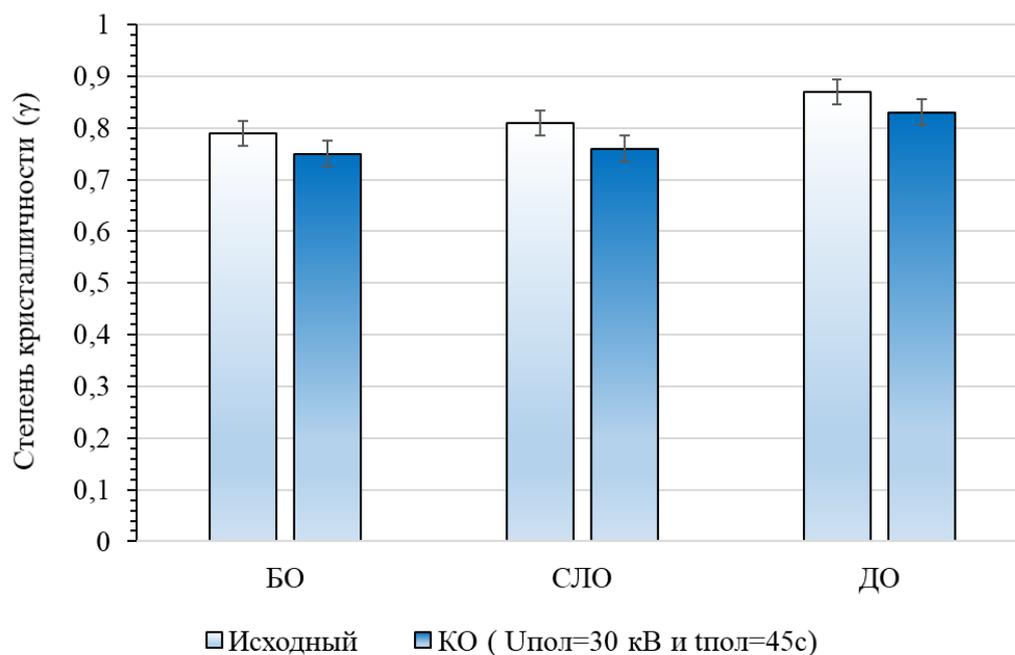


Рисунок 3.39 – Значение степени кристалличности (γ) для образцов ЛО

Таким образом, показано, что наиболее оптимальные результаты очистки от ионов железа (6-12 %) достигаются в поле униполярного коронного разряда при $t_{\text{пол}}=45$ с и $U_{\text{пол}} = 30$ кВ. Однако, адсорбционная емкость коронообработанных образцов ЛО в 10 раз ниже по сравнению с другими методами модификации, эффект от обработки сохраняется в течение 3-4 дней из-за эффекта «старения», что ограничивает возможность хранения и применения ПСМ.

На последующем этапе исследований рассматривалась возможность применения термически обработанных образцов ЦСО для очистки вод от ИМ и растворенных компонентов нефти [160, 178, 179].

Первоначально исследовалась очистка МВ от ионов никеля (рисунок 3.40) и железа (рисунок 3.41) для термически модифицированных образцов ПОЗК в статических условиях.

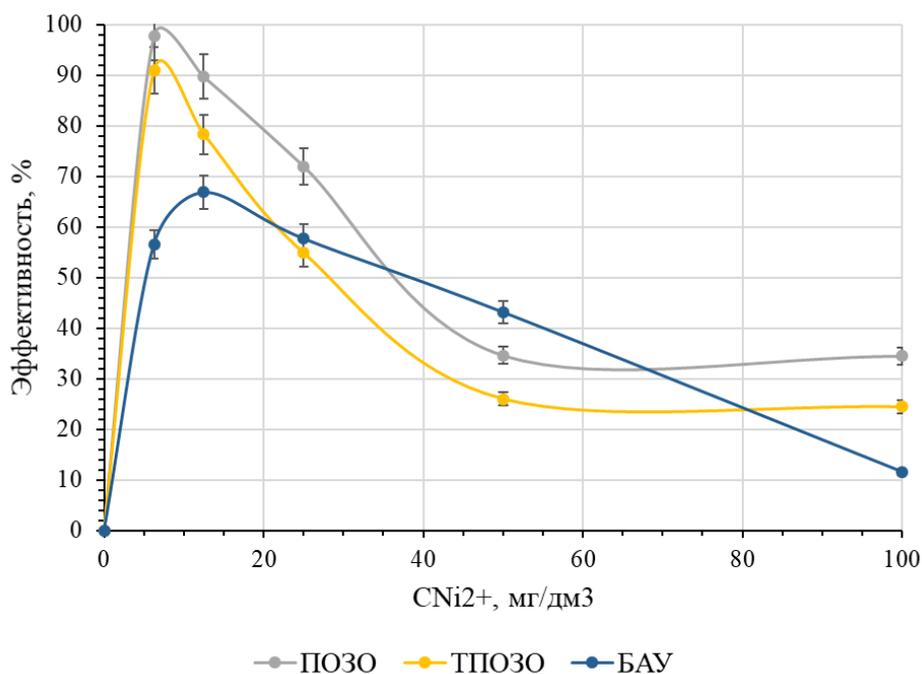


Рисунок 3.40 – Зависимость эффективности очистки вод образцами ТПОЗК и ПОЗК, БАУ от концентрации ионов Ni^{2+}

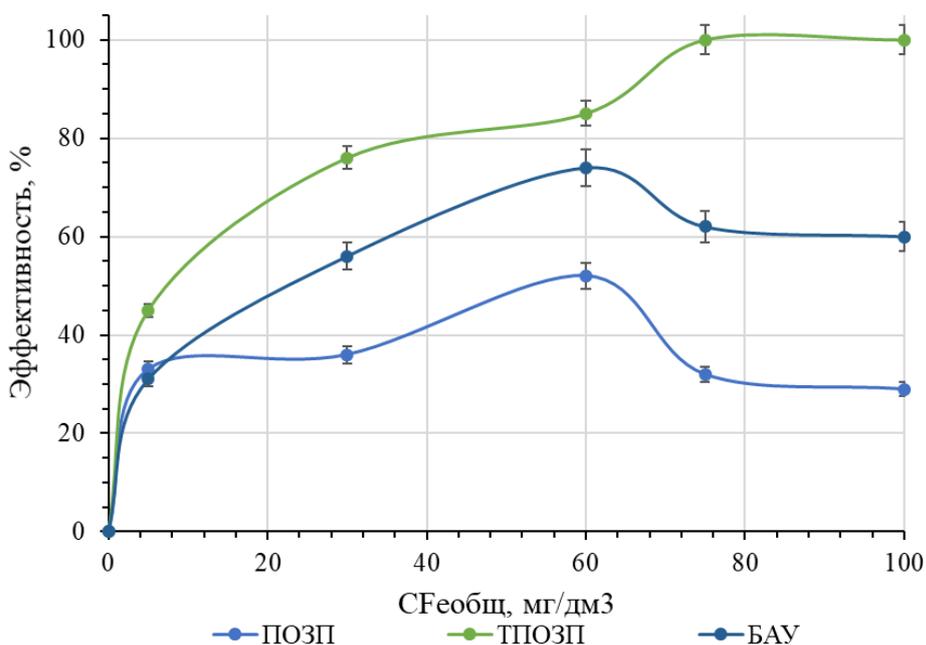


Рисунок 3.41 – Эффективность очистки модельных вод образцами ТПОЗК и ПОЗК, БАУ от концентрации ионов $\text{Fe}_{\text{общ}}$

Следовательно, термическая модификация поверхности ПОЗК позволяет получить СМ из ЦСО, которые превосходят БАУ по способности очищать воду

от нефти и ИМ. Термообработка ПОЗК способствует уменьшению водопоглощения, что связано с увеличением гидрофобности и пористости .

Таким образом, в результате проведенных исследований определены наиболее оптимальные условия получения ПСМ и границы их применения для очистки вод от ИМ и растворенных компонентов нефти, представленные в таблице 3.25.

Таблица 3.25 – Оптимальные условия получения ПСМ и границы их применения для очистки вод от ИМ и растворенных компонентов нефти

Метод обработки (вид СМ)	Способ обработки	Увеличение эффективности	Концентрация, мг/дм ³
Химический (ПСМ ₁)	1 % раствор H ₂ SO ₄ 60 минут при температуре 20±5 °С	ПОЗК от Zn ²⁺ на 10-14 %, Cu ²⁺ – 7-10 %, Ni ²⁺ – 13-27 %, Fe ²⁺ – 20-34 %, а нефти – на 10 % ЛО Fe ²⁺ – 3-9 %, а нефти – на 10 %	50-80 40-60 60-85 40-90 0-1 64-85 0-1
Физико-химический (ПСМ ₂)	ПОЗК в среде пропана с бутаном (режим P = 26,6 Па, I _a = 0,6 А, U _a = 1,5 кВ, t = 60 с, Q = 0,06 г/с), ЛО – аргона с воздухом (режим, P = 26,6 Па, I _a = 0,5 А, U _a = 7,5 кВ, t = 60 с, Q = 0,06 г/с) ЛО – в поле униполярного коронного разряда U _{пол} =30 кВ и t _{пол} =45с	от Zn ²⁺ на 10-20 %, Cu ²⁺ – 1-5 %, Ni ²⁺ – 5-20 %, Fe ²⁺ – 13-18 %, а нефти – на 10 % в статических условиях Fe ²⁺ – 3-9 %, а нефти – на 5 % в статических условиях Fe ²⁺ – 6-12 %,	65-80 40-50 70-90 50-70 0-1 68-85 0-1 8-9,5
Физический (ПСМ ₃)	150±10 °С 30 минут в присутствии кислорода воздуха	Fe ²⁺ – 15-50 %, Ni ²⁺ – 3-5 %, а нефти – на 10 %	50-75 80-92 0-1

3.3. Утилизация и регенерация насыщенных полифункциональных сорбционных материалов

Существуют различные методы регенерации ЗВ в процессе очищения воды [180]:

1. Химическая регенерация. Данный метод производится с помощью жидких или газообразных реагентов при температуре до 100 °С и вызывает десорбцию или деструкцию сорбата. Наиболее часто применяются растворы солей, кислот, щелочей и некоторые органические растворители (четырёххлористый углерод).

2. Тепловая регенерация. Технология осуществляется нагреванием СМ паром или инертным газом. Например, десорбция капролактама (300-340 °С), десорбция ксилола (260-280 °С). Продукты десорбции после конденсации подвергаются утилизации.

3. Термическая и электротермическая регенерации. Данные методы основаны на последовательной термодеструкции сорбата до летучих продуктов и конденсирующих полупродуктов с последующей реактивацией и дожигом всех летучих продуктов.

4. Вопрос о выборе метода регенерации решается в каждом конкретном случае с учетом свойств адсорбента и сорбировавшегося вещества, глубины очистки и технико-экономических показателей.

На сегодняшний день существуют различные методы утилизации отработанного СМ, основные из которых:

- 1) создание на основе использованного СМ топливных брикетов;
- 2) захоронение отработанных сорбентов в почве;
- 3) использование в качестве наполнителя при изготовлении слоистых строительных материалов;
- 4) использование в составе вяжущего при гидратационном твердении портландцемента;
- 5) сжигание в установках с пульсирующим горением.

Применение первых двух предложенных технологий неприемлемо с экологической точки зрения, поскольку приводят к вторичному загрязнению биосферы продуктами химической деструкции.

3.3.1. Десорбция отработанных полифункциональных сорбционных материалов после очистки воды от ионов металлов

Использование сорбционного метода очистки воды рационально при многократном применении адсорбентов. Удаление адсорбированного вещества во многих случаях является определяющим фактором экономической эффективности всего сорбционно-десорбционного цикла. Добиться полной десорбции весьма сложно. Для возврата адсорбентов на повторное использование после регенерации требуется обеспечить высокую степень десорбции металла (выше 95 %).

В работах [170, 181, 182] показано, что наиболее эффективная регенерация растительных СМ достигается при использовании растворов минеральных кислот.

Методика проведения экспериментов по проведению десорбции отработанных образцов ПСМ описана в разделе 2.2. Результаты регенерации представлены в таблице 3.26, из которых видно, что в исследуемом интервале концентрации соляной кислоты оптимальными являются соответствующие разбавлению 1:8 (1,2 моль/дм³).

Таблица 3.26 – Результаты регенерации насыщенного ПСМ ионами железа

Кислота	Разбавление	Эффективность десорбции, %		
		БО	СЛО	ДО
HCl	1:2	33,67	31,01	36,78
	1:4	34,35	36,09	38,72
HCl	1:6	37,77	37,01	40,89
	1:8	39,00	37,70	43,00
	1:10	38,45	37,18	41,90
H ₂ SO ₄	1:2	30,10	33,91	40,62
	1:4	29,91	32,87	36,50
	1:6	30,76	32,40	33,94
	1:8	31,89	30,97	32,96
	1:10	31,47	31,03	34,61

Данное обстоятельство объясняется тем, что с точки зрения теории Аррениуса, в более концентрированных растворах кислот ионы водорода менее активны, так как диссоциация кислот идет менее интенсивно и, следовательно, ионов H^+ не хватает для вытеснения ИМ из СМ. В менее концентрированных растворах кислот все молекулы диссоциированы, но количество ионов H^+ мало для полного вытеснения ИМ с адсорбента. Соляная кислота обладает большей степенью диссоциации по сравнению с серной кислотой, что и обуславливает более высокую эффективность десорбции ИМ.

С целью определения возможности полного насыщения СМ ионами железа, выполнялась сорбционная очистка МВ в несколько этапов. На первом этапе проведения процесса сорбции в плоскодонную колбу объемом 250 см^3 приливалось 200 см^3 модельных вод, с содержанием ионов $Fe_{\text{общ}}$ 1000 мг/дм^3 и насыпался 1 г СМ. Колбы с находящимися в них навесками СМ и модельными растворами плотно закрывались пробками и встряхивались в течение 120 мин . После истечения названного промежутка времени, СМ отделялся, остаточное содержание ионов $Fe_{\text{общ}}$ в фильтратах определялось комплексонометрическим методом, согласно стандартным методикам.

На последующих этапах сорбции в качестве СМ использовался ЦСО предыдущего этапа. Ход проведения эксперимента аналогичен. Процесс сорбции проводили до полного насыщения СМ ионами железа.

Отработанный СМ в дальнейшем подвергался кислотной регенерации. Эксперимент проводился в несколько этапов, с целью восстановления сорбционных свойств ЦСО и достижения полной десорбции ионов железа. Методика проведения эксперимента: насыщенный ионами железа ПСМ выдерживали в растворе HCl с концентрацией $1,2\text{ моль/дм}^3$ при температуре 293 К в течение 60 мин при постоянном перемешивании. После окончания процесса десорбции содержимое колб отделялось от регенерированного ПСМ. На последующих этапах десорбции в качестве навески использовался регенерированный ПСМ предыдущего этапа. Методика проведения процесса на последующих этапах аналогична.

Процесс проводился до достижения постоянной концентрации ионов железа в фильтрах.

Наибольшая степень очистки наблюдается на первом этапе сорбции (рисунки 3.42 - 3.43). После осуществления четвертого этапа процесса очистки достигается полное насыщение ПСМ поллютантом. На первом этапе сорбции достигается наибольшая фиксация ионов железа с образованием водородных связей между целлюлозой, входящей в состав ЛО, и гидроксидом металла. Однако не исключается, что механизм сорбции заключается в сильном наложении химической адсорбции на физическую.

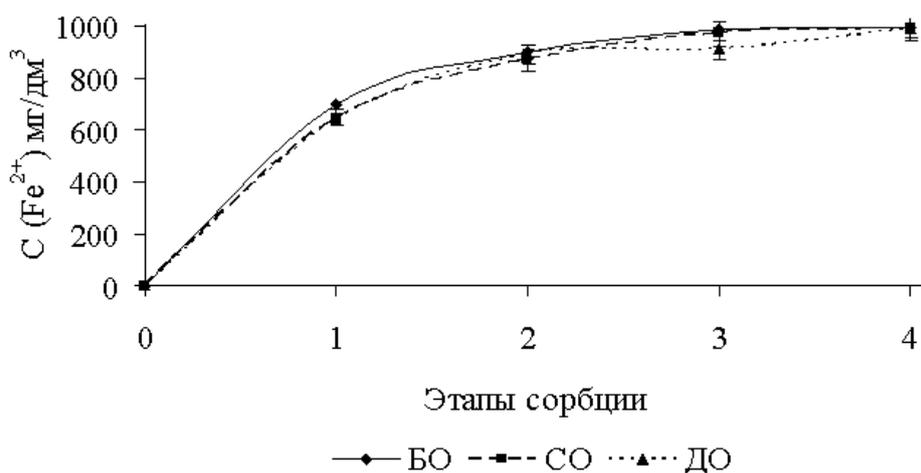


Рисунок 3.42 – Динамика изменения остаточной концентрации ионов Fe^{2+} ($C(Fe^{2+})$ мг/дм³) в растворе в зависимости от этапа сорбционной очистки

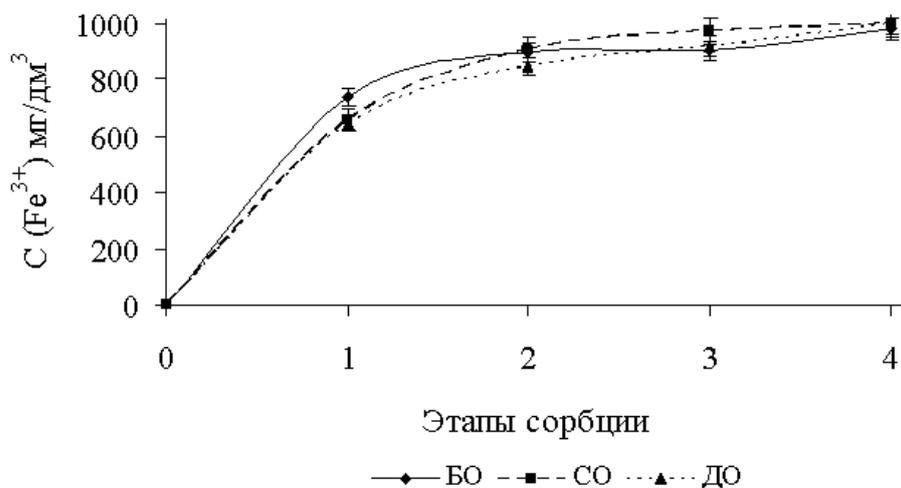


Рисунок 3.43 – Динамика изменения остаточной концентрации ионов Fe^{3+} в растворе в зависимости от этапа сорбционной очистки

После проведения первого этапа десорбции (рисунки 3.44 и 3.45) в фильтрах выделилось незначительное количество поллютанта – порядка 45 % от общего числа поглощенных ионов железа, следовательно, большая часть адсорбированных ионов железа остается на поверхности и в массе СМ, что обусловлено прочным связыванием ИМ с функциональными группами лигнина, целлюлозы и дубильных веществ [202].

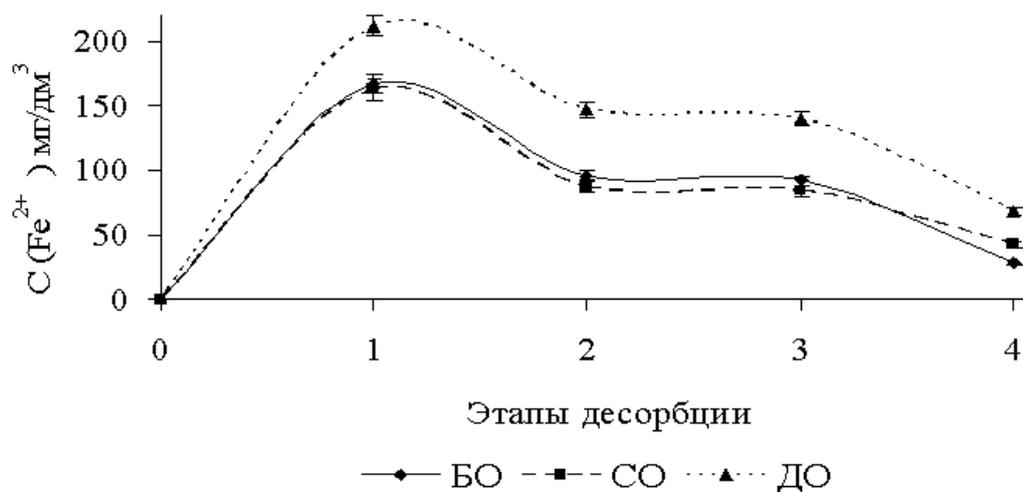


Рисунок 3.44– Динамика изменения остаточной концентрации ионов Fe^{2+} (Fe^{2+})мг/дм³) в растворе в зависимости от этапа десорбции

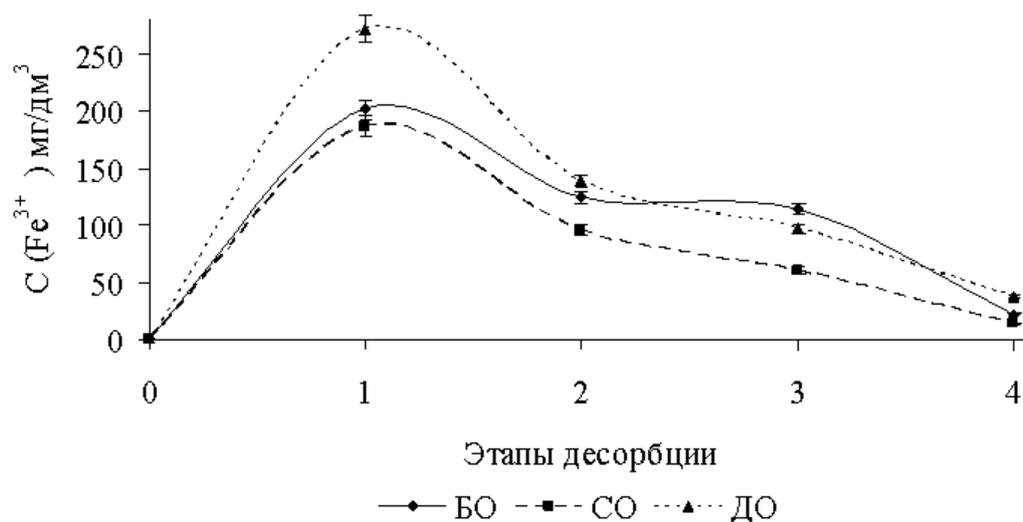


Рисунок 3.45 – Динамика изменения остаточной концентрации ионов Fe^{3+} (Fe^{3+})мг/дм³) в растворе в зависимости от этапа десорбции

Таким образом, значение эффективности десорбции после I этапа составило 35-45 %), в дальнейшем наблюдалось ее падение. Данное обстоятельство является подтверждением, что основная часть адсорбированных в ходе I этапа сорбции ионов поллютанта остается на поверхности и в массе СМ, что обусловлено прочным взаимодействием ионов железа с функциональными группами СМ.

Установлено, что СМ целесообразно использовать только для первичной сорбции, поскольку в дальнейшем происходит резкий спад поглощения ИМ. Образующиеся кислые сточные воды после процесса десорбции, необходимо нейтрализовать перед сбросом в химически загрязненную канализацию.

Низкие показатели эффективности свидетельствуют об экономической и технологической нецелесообразности проведения процесса десорбции, так как эффективность регенерации не превышает 40 %.

3.3.2. Отжим отработанных нефтенасыщенных полифункциональных сорбционных материалов

В работах [154, 155] показано, что наиболее эффективным методом утилизации нефтенасыщенных СМ является отжим.

Для утилизации образующегося отработанного ПСМ необходимо разработать технологии по возврату нефти в рецикл путем отжима, сжигания образующегося нефтесодержащего отхода и определения его класса опасности.

Многokратная регенерация СМ осуществлялась отжимом [154, 155] при помощи пресса (раздел 2) при различных давлениях (рисунок 3.46).

Степень отжима нефти из отработанного ПСМ при давлении 7 кг/м² составляла и времени 20 с для ПОЗК до 80-85 % (1 стадия – 85 %, 2 стадия – 65 %, 3 стадия – 32 %, 4 стадия – 0 %), для ЛО – до 70-76 % (1 стадия – 76 %, 2 стадия – 54 %, 3 стадия – 28 %, 4 стадия – 0 %).

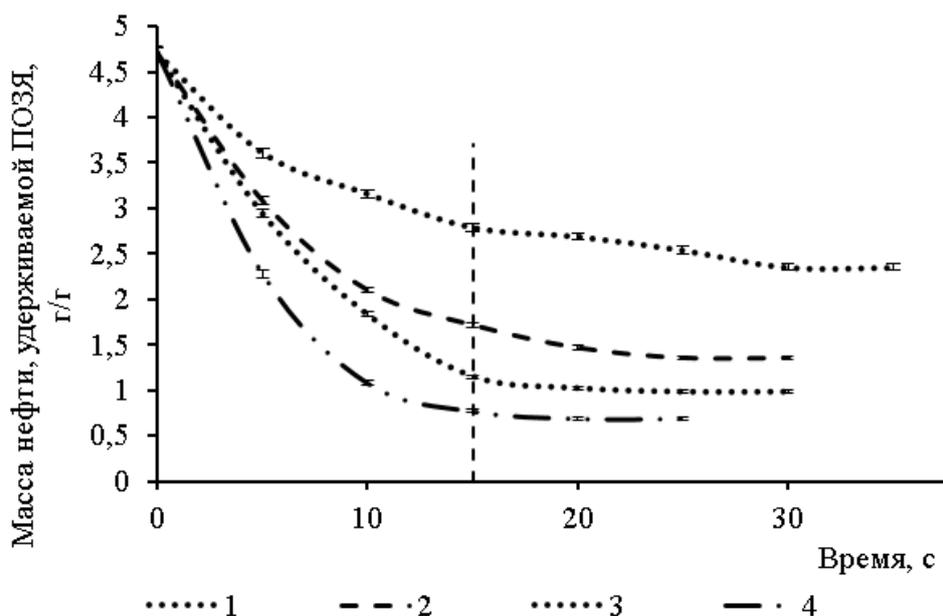


Рисунок 3.46 – Кривая зависимости массы адсорбата от времени и прилагаемого давления: 1) 1 кг/м²; 2) 3 кг/м²; 3) 5 кг/м²; 4) 7 кг/м²
 Нефть после стадии отжима поступает на центрифугирование.

3.3.3. Термический метод утилизации насыщенных полифункциональных сорбционных материалов

Наиболее популярными и широко распространенными способами утилизации отработанных СМ являются термические методы, в частности, сжигание в установках с пульсирующим горением. При огневой обработке происходит полное окисление горючих соединений и разложение вредных компонентов.

Использование последних позволяет получать энергию, за счет сжигания отходов, а также обезвреживает отходы путем их полного уничтожения. Температуры в камере сгорания составляет более 1100 °С, что способствует полному выгоранию органической составляющей СМ.

Установки с пульсирующим горением обладают рядом преимуществ:

- простота аппаратного оформления, малые габариты установки;
- рациональное использование энергетических ресурсов;
- интенсивный конвективный теплообмен;

- концентрация токсичных веществ в газовых продуктах сгорания ниже предельно допустимой концентрации.

Для определения минимальной температуры, при которой должно происходить сгорание отработанного СМ определялись характеристики разложения ПОЗК с помощью метода ТГА (рисунок 3.47) [154, 155, 183].

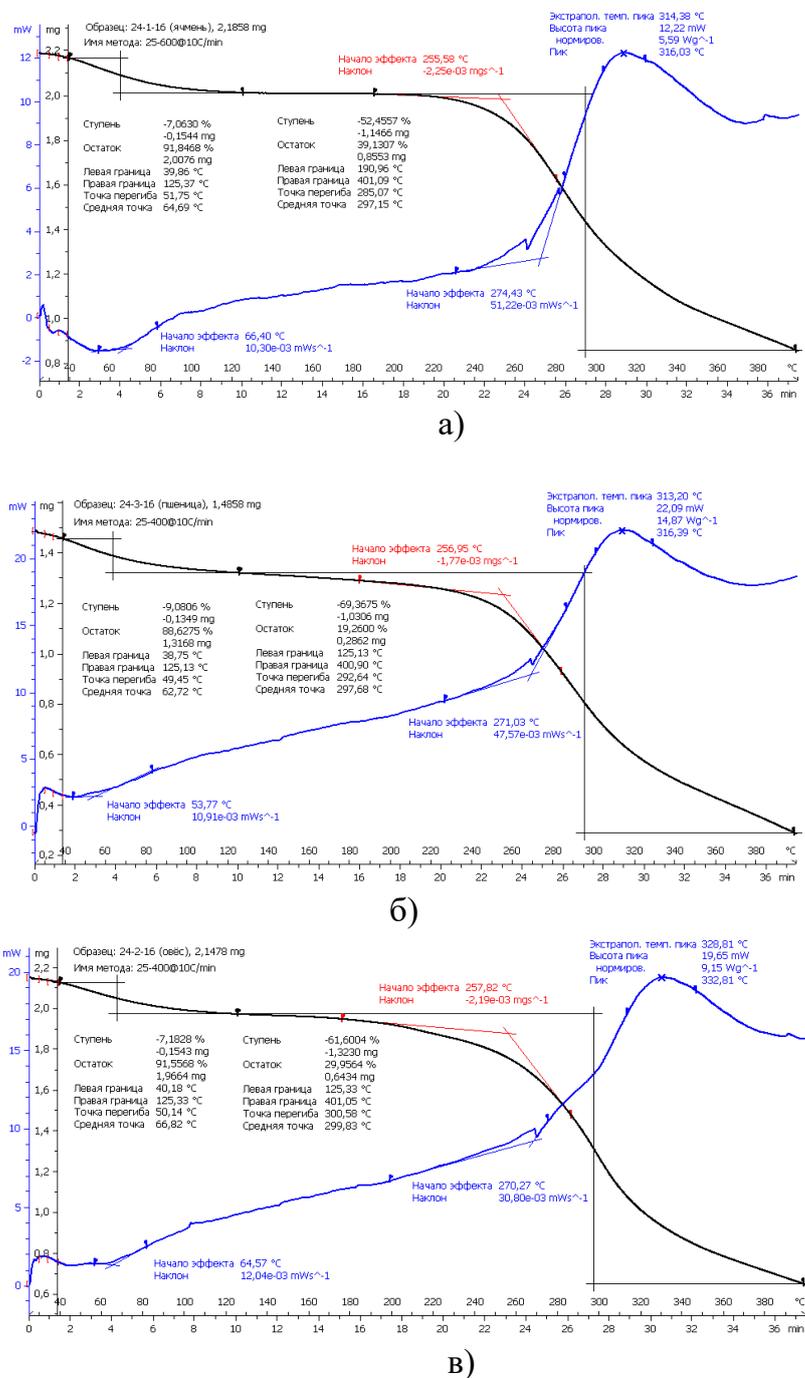


Рисунок 3.47 – Кривые ТГА для образцов насыщенных нефтью ПОЗК:

а) ПОЗЯ; б) ПОЗП; в) ПОЗО

Зависимости разложения ПОЗК от температуры имеют 5 ступеней с максимумами при 93 °С, 350 °С и 476 °С, соответствующие эндохимическим эффектам. Кривые убыли массы образца показывают, что разложение ПОЗК начинается при температуре 200 °С и заканчивается при температуре выше 500 °С (рисунок 3.51) Таким образом, определено, что для сжигания органической составляющей ПОЗК необходима температура выше 470 °С, при этом убыль массы образца составила 98,77 %. Известно, что температура в камере сжигания установки составляла более 1100 °С (п. 2.2.2), что гарантирует полное выгорание органической составляющей ЦСО [184] .

Сжигание отработанных ПСМ производилась в установке с пульсирующим горением. Схема установки приведена на рисунке 3.48 [184].

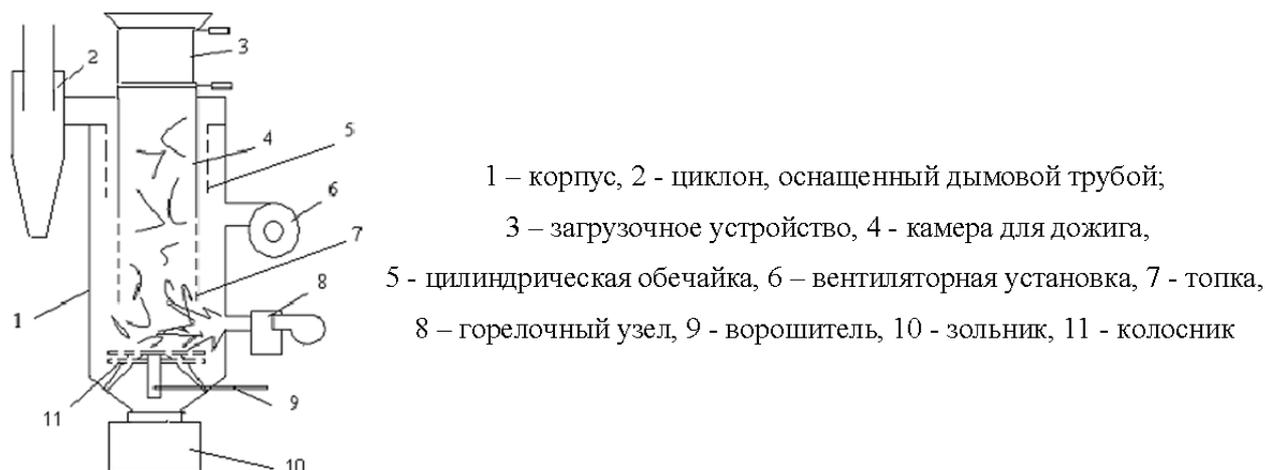


Рисунок 3.48 – Схема установки с пульсирующим горением

3.3.4. Расчет класса опасности отработанных полифункциональных сорбционных материалов

Золу (минеральный остаток), пошедшую в отвал, необходимо утилизировать или рассмотреть возможность ее использования в качестве вторичного материального ресурса. Для этого необходимо определить объем и класс опасности образующегося отхода.

Поскольку сорбционные элементы могут быть изготовлены в различных конструкциях и размерах, объем золы рассчитывали на 1 кг отработанного сорбционного материала, процентное содержание нефти, воды и листвы в котором 55, 25 и 20 % соответственно. Таким образом, при термической переработке 1 кг отработанного СМ образуется 95 г золы. С целью определения ее класса опасности был проведен элементный анализ.

На основании данных рентгеноспектрального флуоресцентного метода определен состав золы, образующейся при сжигании отработанных ПСМ на основе ЦСО, и определен класс опасности (таблицы 3.27 и 3.28) – с сорбированными ионами металлов (класс опасности 4), нефтью (класс опасности 3) [185] .

Предлагается вывоз золы на полигон твердых коммунальных или промышленных отходов.

Выводы по главе 3

1. Определены сорбционные характеристики ПСМ на основе ЦСО. Найдено, что наилучшими адсорбционными свойствами по отношению к нефти и ИМ (ионы меди (II), никеля (II), цинка (II) и общего железа) обладают ПОЗК (овса, ячменя и пшеницы) и ЛЮ (березы, дуба, тополя и смешанный).

2. Определены оптимальные условия получения ПСМ на основе ЦСО и границы их применения для удаления пленок нефти с поверхности воды. Режимы обработки: химическая (1 % H_2SO_4 в течение 60 мин, соотношение модификат:ЦСО=20:1); физико-химическая (в потоке ВЧЕН плазмы для: ПОЗК – в среде пропана с бутаном ($P = 26,6$ Па, $I_a = 0,6$ А, $U_a = 1,5$ кВ, $t = 60$ с, $Q = 0,06$ г/с), для ЛЮ – аргона с пропаном ($P = 26,6$ Па, $I_a = 0,5$ А, $U_a = 7,5$ кВ, $t = 60$ с, $Q = 0,06$ г/с)); термическая (при 150 ± 10 °С, время 20 мин в присутствии кислорода воздуха).

3. Определены оптимальные условия получения ПСМ на основе ЦСО и границы их применения для очистки вод от ионов меди (II), никеля (II), цинка (II) и общего железа. Показано, что химическая (1 % H_2SO_4 в течение 60 мин), высокочастотная низкотемпературная плазменная обработка (в среде пропана с бутаном в режиме: $P = 26,6$ Па, $I_a = 0,6$ А, $U_a = 7,5$ кВ, $t = 60$ с, $Q = 0,06$ г/с), электрическим разрядом коронного типа ($U_{пол} = 30$ кВ в течение 45 сек), термическая модификации (температура 150 ± 10 °С, время выдержки 20 мин в присутствии кислорода воздуха) образцов ЦСО увеличивают эффективность очистки вод от нефти и ИМ.

4. Предложены методы регенерации отработанного СМ на основе ЦСО: десорбция растворами минеральных кислот (раствор HCl с концентрацией 1,2 моль/дм³ при температуре 293 К в течении 60 мин при постоянном перемешивании), трехкратный отжим (прилагаемое давление 7 кг/м², время отжима 20-45 с) и термический способ утилизации; определен и рассчитан состав золы от сжигания с сорбированными ионами металлов (класс опасности 4), нефтью (класс опасности 3).

ГЛАВА 4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СОРБЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ОТ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ И НЕФТИ

Исходя из литературных данных, процесс очистки воды от ИМ растительными отходами описывается процессом химической адсорбции, протекающей между карбонильными, карбоксильными и гидроксильными группами целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина. Что же касается процесса очистки воды от нефти, то акцент сводится к физическим процессам (адгезии, диффузии и т.д.).

Для расчета сорбционных установок необходимо иметь изотерму сорбции, знать константу адсорбции и задаваться требуемой степенью очистки, знать границы применимости ПСМ [186-192].

4.1. Построение изотерм процесса адсорбции полифункциональными сорбционными материалами загрязняющих веществ

В соответствии с описанными выше методиками (раздел 2.2) построены изотермы адсорбции исходных и модифицированных образцов ЦСО (рисунки 4.1 - 4.7).

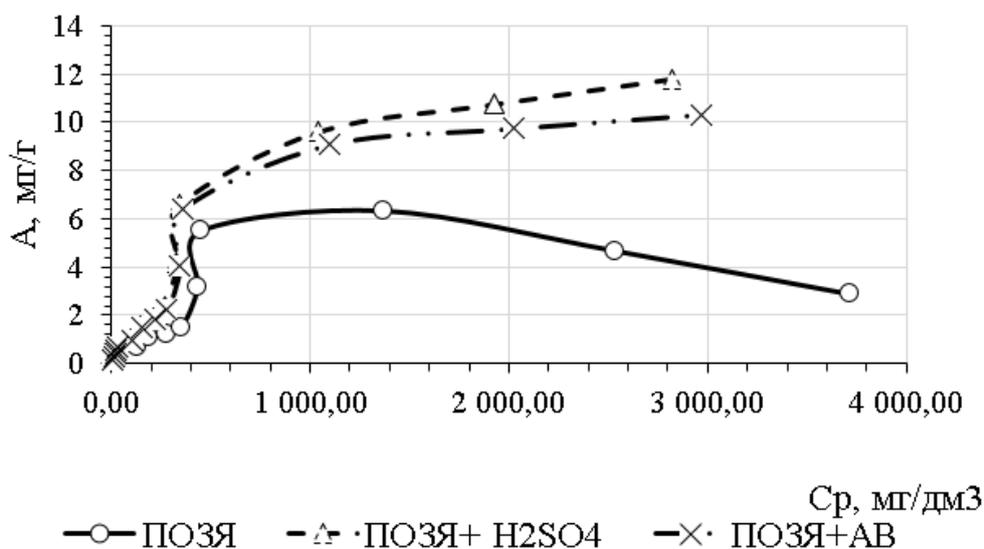


Рисунок 4.1 – Изотерма адсорбции ионов Cu^{2+}
ПОЗЯ, ПОЗЯ+ H_2SO_4 и ПОЗЯ+ АВ

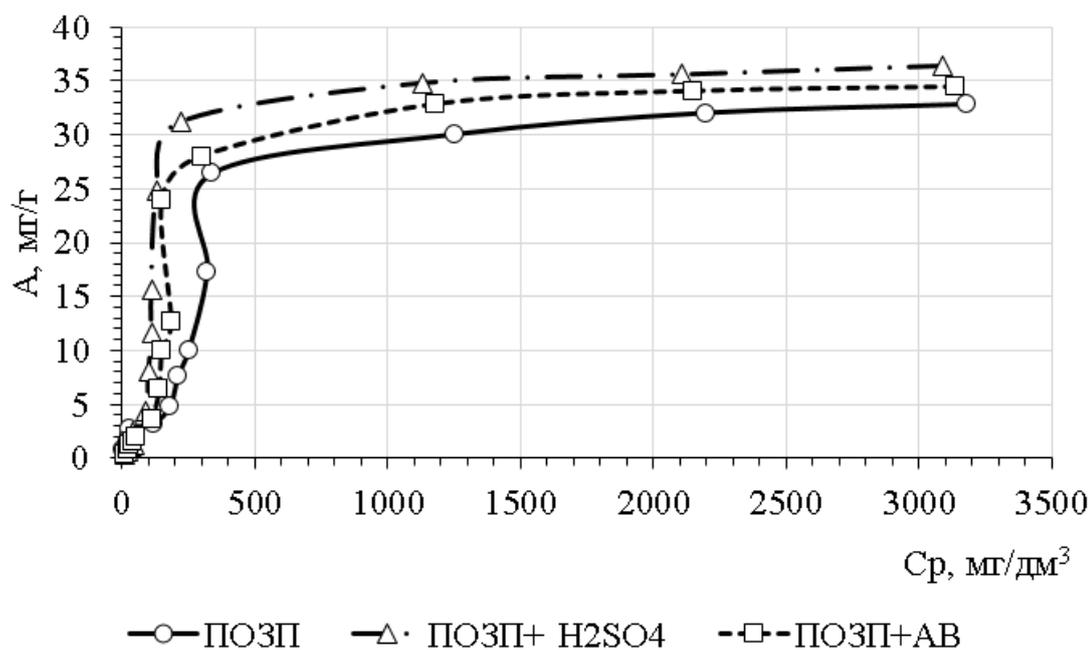


Рисунок 4.2 – Изотерма адсорбции ионов Ni^{2+}
 ПОЗП, ПОЗП+ H_2SO_4 и ПОЗП+ АВ

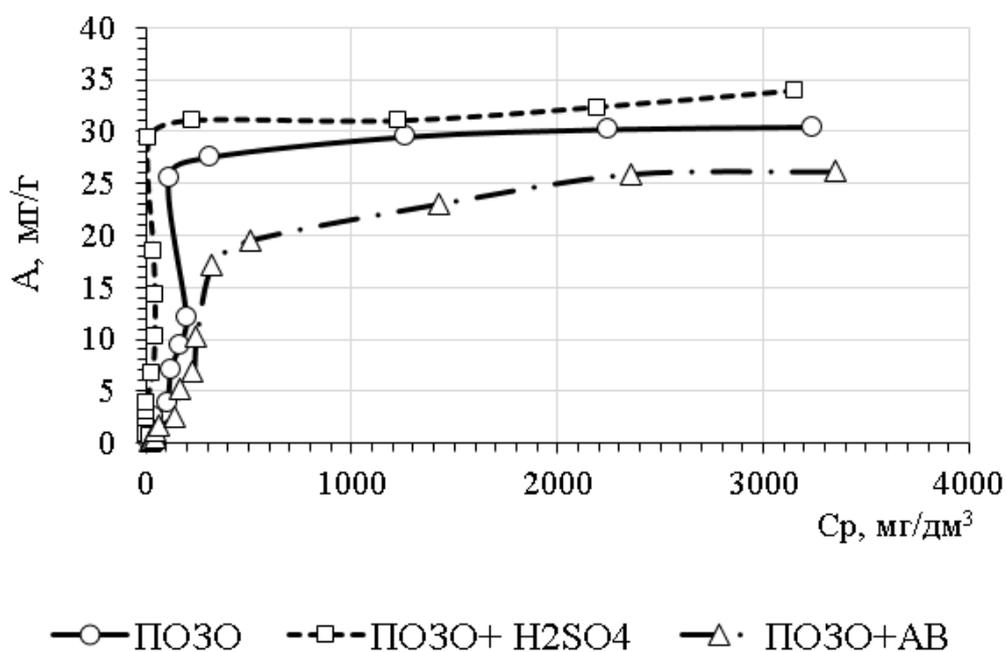


Рисунок 4.3 – Изотерма адсорбции ионов Zn^{2+}
 ПОЗО, ПОЗО+ H_2SO_4 и ПОЗО+ АВ

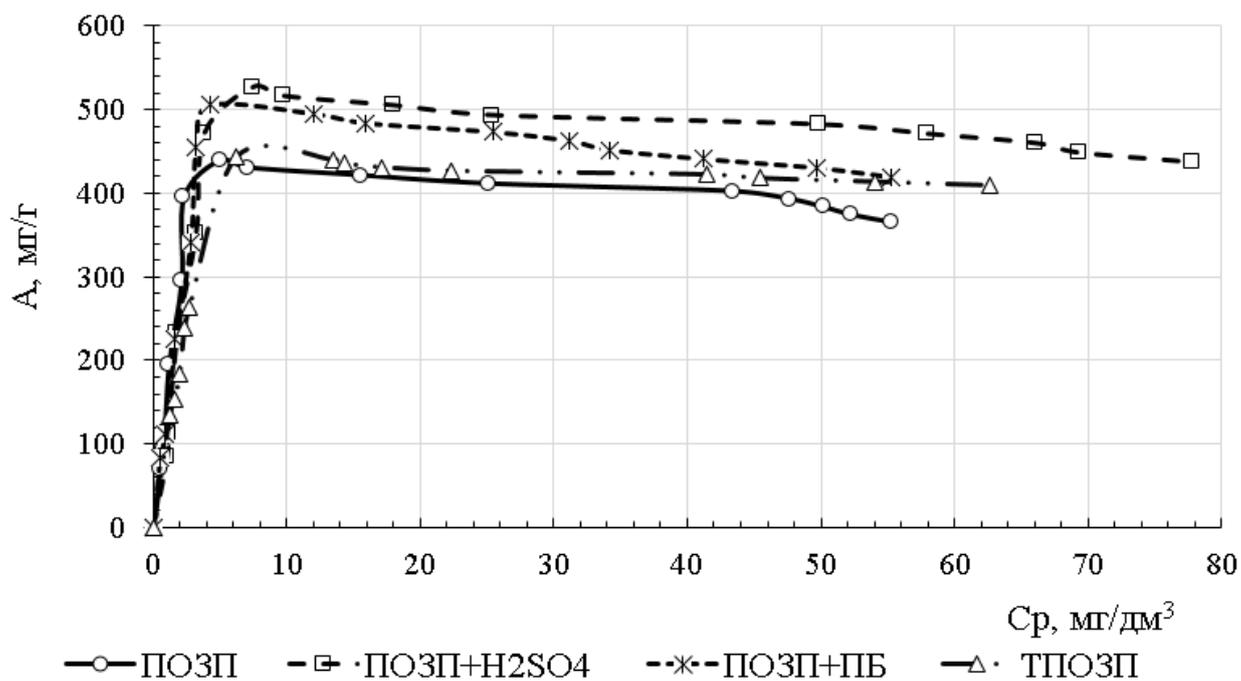


Рисунок 4.4 – Изотерма адсорбции ионов Fe²⁺ П
ОЗП, ПОЗП+ H₂SO₄, ПОЗП+ ПБ и ТПОЗП

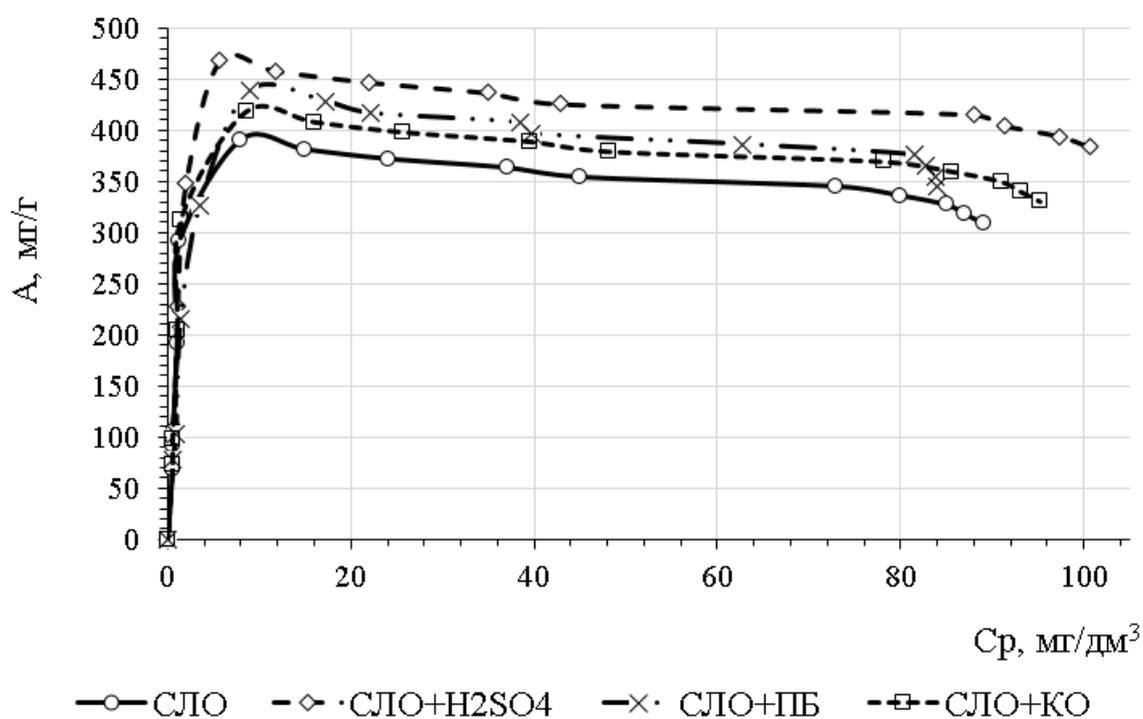


Рисунок 4.5 – Изотерма адсорбции ионов Fe²⁺ СЛО, СЛО+ H₂SO₄,
СЛО+ ПБ и СЛО+КО

Изотермы сорбции по классификации Бренауэра, Деминга, Деминга и Тейлора (БДДТ), все изотермы на рисунках 4.1-4.5 можно отнести к IV типу со смешанной пористой структурой. Присутствие выпуклых участки указывает на наличие в адсорбенте микропор. Согласно классификации изотерм адсорбции из водных сред по Гильсу и Смитсу, приведенные изотермы относятся к C2 типу. Классу «С» соответствует линейное начало изотермы. Данное обстоятельство объясняется постоянным распределением растворенного вещества между адсорбатом и адсорбционным слоем.

На первой стадии происходит физическая адсорбция, т.е. процесс, при котором происходит притяжение молекул адсорбата к поверхности СМ. Далее наблюдается поверхностная реакция, которая представляет собой диффузию молекул адсорбата с проникновением во внутреннюю поверхность пористого слоя. Данный тип изотерм характерен для СМ, которые обладают ограниченной адсорбционной емкостью, но имеют высокую степень сродства и притяжения к адсорбату.

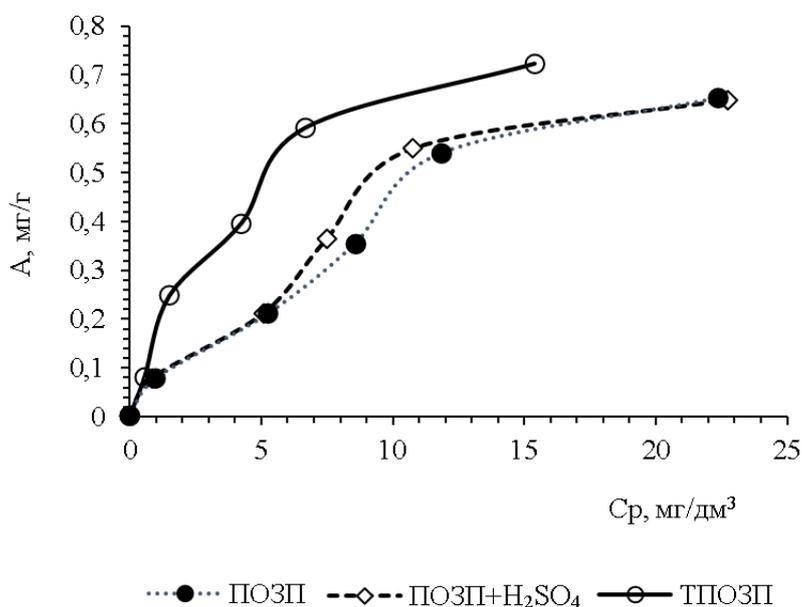


Рисунок 4.6 – Изотерма адсорбции растворенных компонентов нефти ПОЗП, ПОЗП+ H₂SO₄ и ТПОЗП

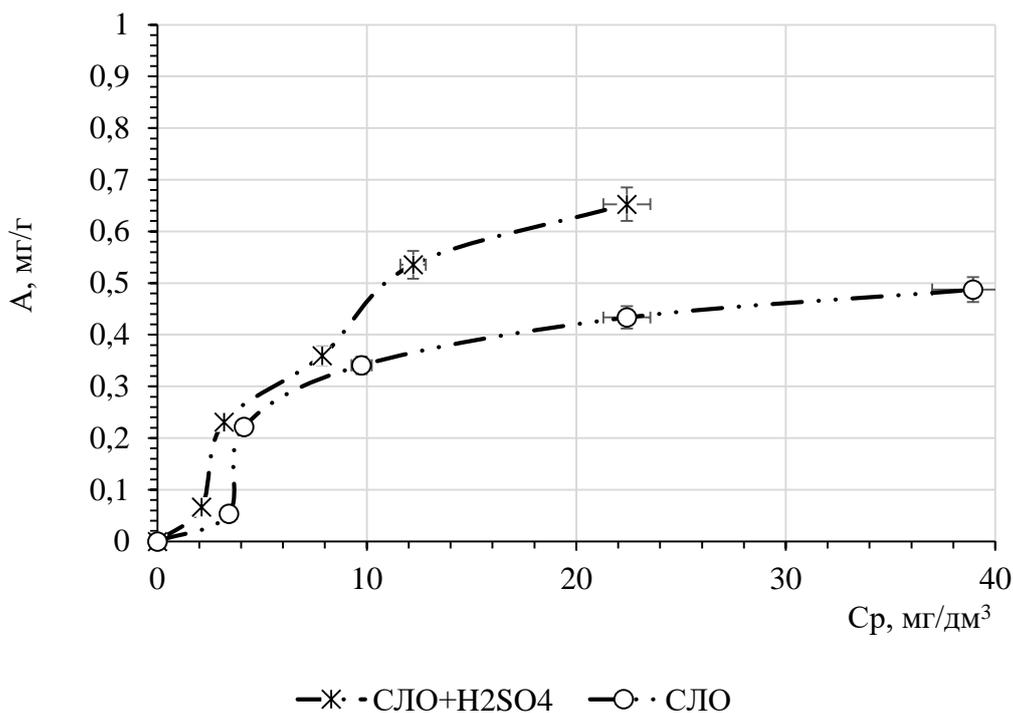


Рисунок 4.7 – Изотерма адсорбции нативных и модифицированных образцов СЛО растворенной нефти из воды

Исследование адсорбционной способности ПОЗП по отношению к растворенной нефти в статических условиях показывает, что кривые (рис. 4.6-4.7) образцов имеют ступенчатый характер, что указывает на наличие пор различного размера и микро-, и макро-. По классификации Гильса все изотермы можно отнести к классу L (класс Ленгмюра) у изотерм этого класса в начальной стадии изотермы вогнуты относительно оси концентрации, кроме того данный тип характерен для полимолекулярной адсорбции. При этом адсорбционная способность ТПОЗП выше, чем у исходного и обработанного раствором серной кислоты образцов.

Изотермы, представленные на рисунках 4.1-4.7, показывают, что модификация всех образцов положительно сказывается на сорбционной емкости: наблюдается увеличение данного параметра в зависимости от начальной концентрации загрязнителя в воде. При этом наименьшей адсорбционной способностью по от-

ношению к ЗВ обладают нативные образцы. Десорбции у исходных и модифицированных образцов не наблюдается даже при максимальных концентрациях 4000 мг/дм³.

Очевидно, что модификация отходов злаковых культур не оказывает влияния на характер сорбции, т.к. изотермы нативных и модифицированных образцов идентичны. Для выявления истинной причины увеличения сорбционной способности образцов после модификации, и с целью изучения природы процесса произвели расчет адсорбционных параметров с использованием уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха.

4.2. Определение констант процесса адсорбции ионов металлов и нефти полифункциональными сорбционными материалами

Для анализа изотерм адсорбции и расчета адсорбционных параметров использованы уравнения Ленгмюра, описывающая мономолекулярную адсорбцию:

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot K \cdot C}{(1 + K \cdot C)},$$

где K – константа адсорбционного равновесия; C – равновесная концентрация загрязнителя в растворе; A_{∞} – величина предельной емкости адсорбента; и Фрейндлиха, характеризующая СМ с неоднородной поверхностью:

$$A = K \cdot C^n,$$

где K и n – постоянные.

Расчеты проводились с использованием вышесказанных уравнений путем построения графиков в соответствующих координатах и их линеаризации. К примеру, на рисунках 4.8 и 4.9, приведены графики изотерм адсорбции растворимых компонентов нефти в координатах уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха, соответственно.

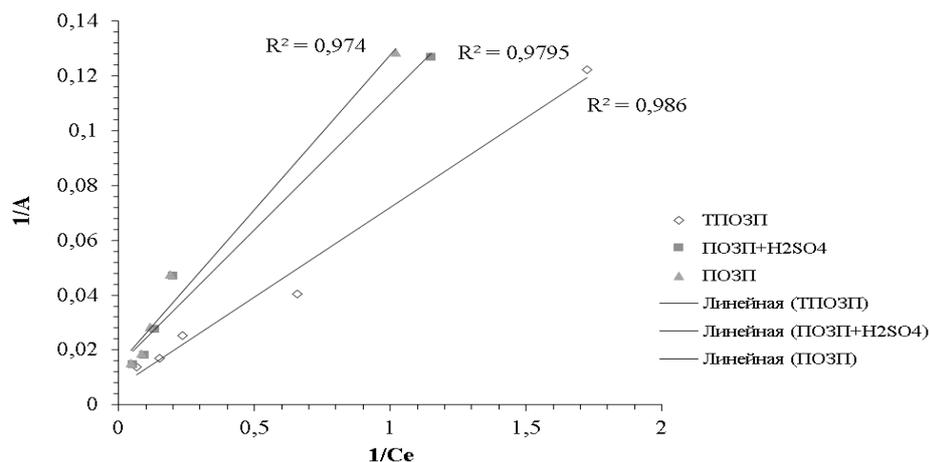


Рисунок 4.8 – Линейная форма уравнения изотермы Ленгмюра для образцов ПОЗП при очистке воды от растворимых компонентов нефти

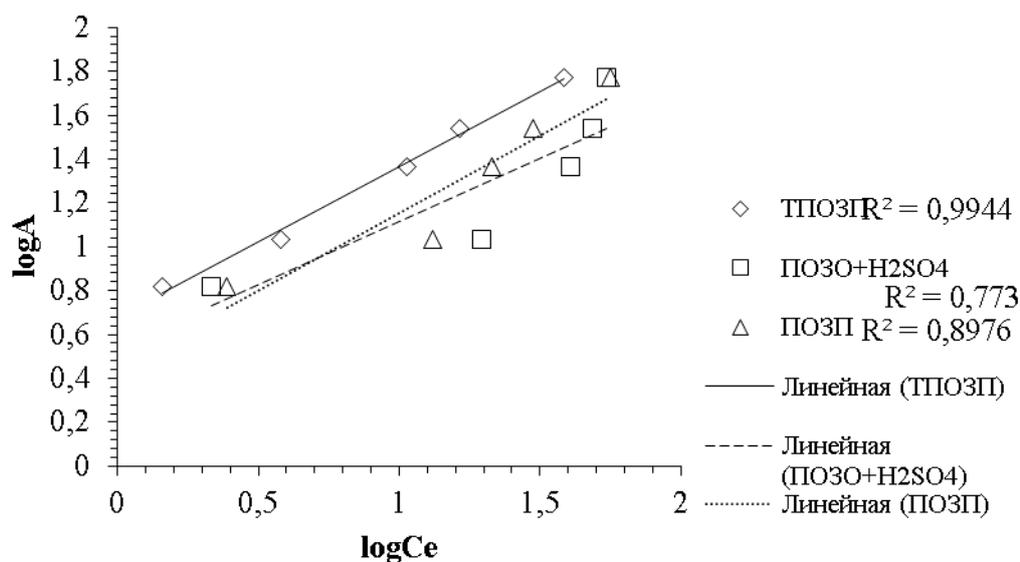


Рисунок 4.9 – Линейная форма уравнения изотермы Фрейндлиха для образцов ПОЗП при очистке воды от растворимых компонентов нефти

Изотерма Ленгмюра предполагает одинаковую адсорбционную способность для всех активных мест на поверхности сорбента, а изотерма Фрейндлиха учитывает изменяющуюся адсорбционную способность активных мест на поверхности сорбента. В рамках данных моделей методом наименьших квадратов

с использованием аппроксимации данных провели обработку экспериментальных изотерм сорбции для всех образцов, результаты представлены на рисунках 4.10 - 4.11.

ИТМ	Константы уравнения Ленгмюра			ЦСО	Константы уравнений Фрейндлиха		
	K_L	A_m	R^2		K_ϕ	n	R^2
Fe^{2+}	0,0017	14,347	0,970	СЛО	0,290	0,869	0,894
Fe^{3+}	0,0003	61,728	0,848		0,209	0,957	0,914
Fe^{3+}	0,0004	277,78	0,999	ПОЗЯ+ H_2SO_4	2,988	2,0576	0,925
	0,0005	69,93	0,949	ПОЗО+ H_2SO_4	0,2696	1,4472	0,7742
	0,0005	48,54	0,967	ПОЗП+ H_2SO_4	1,0544	1,6228	0,9243
Ni^{2+}	0,0004	263,16	0,999	ПОЗЯ+ H_2SO_4	3,4799	2,1395	0,9685
	0,0236	3,61	0,930	ТПОЗЯ	1,1219	0,9179	0,9216
	0,0015	55,556	0,962	ПОЗО+ H_2SO_4	0,1628	0,9556	0,961
	0,011	8,842	0,820	ТПОЗО	1,1654	0,6726	0,9992
	0,0003	136,99	0,997	ПОЗП+ H_2SO_4	7,8342	1,1008	0,8703
	0,0225	0,941	0,951	ТПОЗП	6,9171	0,4974	0,9808
Cu^{2+}	0,0011	90,090	0,998	ПОЗЯ+ H_2SO_4	2,8318	2,2452	0,9804
	0,0037	3,434	0,830	ПОЗО+ H_2SO_4	0,014	0,6308	0,9803
	0,0036	4,160	0,839	ПОЗП+ H_2SO_4	95,899	0,6056	0,8322
Zn^{2+}	0,0004	270,270	0,999	ПОЗЯ+ H_2SO_4	2,3504	2,0044	0,8867
	0,0070	40,485	0,787	ПОЗО+ H_2SO_4	7,392	2,7586	0,7594
	0,0055	26,45	0,782	ПОЗП+ H_2SO_4	1,5498	1,8002	0,8454

Рисунок 4.10 - Параметры уравнений изотерм адсорбции ионов металлов ПСМ

ЦСО	K_L	A_m	R^2	K_ϕ	n	R^2
	$A = \frac{A_m \cdot K_L \cdot C_p}{1 + K_L \cdot C_p}$					
СЛО	0,0127	166,67	0,9644	1,3874	1,2152	0,8346
СЛО+ H ₂ SO ₄	0,0291	120,48	0,9972	1,5251	1,0961	0,6347
ПОЗП	0,1311	67,57	0,9795	2,8100	1,4115	0,8976
ПОЗП+ H ₂ SO ₄	0,1478	68,49	0,974	3,0591	1,418	0,773
ТПОЗП	0,1026	149,25	0,9944	4,7512	1,4533	0,986
ПОЗО	0,2274	40,65	0,9015	3,0186	1,6396	0,7799
ПОЗО+ H ₂ SO ₄	0,2851	39,68	0,9239	3,4546	1,7364	0,773
ТПОЗО	0,2799	44,05	0,9415	3,5310	1,6866	0,8229
ПОЗЯ	0,2703	40,65	0,9008	3,3067	1,6647	0,784

Рисунок 4.11 - Параметры уравнений изотерм сорбции растворенной нефти ПСМ

Как видно из рисунков 4.10 и 4.11 модификация не оказывает значительного влияния на механизм процесса, поскольку константы моделей сорбции для всех образцов находятся в рамках одного порядка. По коэффициенту аппроксимации очевидно, что для всех образцов наиболее характерна Ленгмюровская сорбция: образование на поверхности СМ однослойной структуры адсорбата, т.е. предполагается мономолекулярная адсорбция, при которой все активные места на поверхности сорбента имеют одинаковую адсорбционную способность. Таким образом, предполагается, что поверхность нативных и модифицированных образцов однородна и адсорбирует ИМ.

Модель Фрейндлиха, которая предполагает мультислойную адсорбцию, т.е. образовывание на поверхности сорбента нескольких слоев адсорбата, также имеет высокие коэффициенты корреляции.

Как следует из данных, приведенных на рисунке 4.11, наиболее точно изотерма адсорбции растворенных НП из воды образцами ЦСО описывается уравнением Фрейндлиха.

Известно, что мономолекулярная адсорбция по модели Ленгмюра, характерна для СМ, которые обладают однородной и равномерной поверхностью, однако природные полимеры, в т.ч. образцы ЦСО, такой поверхностью не характеризуются. В данном случае коэффициент неоднородности n у модели Фрейнлиха более 1 для всех образцов, это означает, что адсорбция на поверхности сорбента зависит нелинейно от концентрации ЗВ. Это может свидетельствовать, что на поверхности образцов существуют различные типы активных участков. В такой ситуации некоторые участки поверхности могут сильно адсорбировать загрязнитель и насыщаться при низких концентрациях, в то время как другие участки могут проявлять более слабое взаимодействие и поглощать адсорбат при более высоких концентрациях [191].

4.1.3 Изучение кинетики адсорбции ионов металлов и нефти полифункциональными сорбционными материалами

Первым этапом изучения кинетики сорбции является определение наиболее медленной стадии процесса. Для выяснения механизма процесса сорбции кинетические кривые сорбции ИМ обрабатывают уравнениями диффузионной кинетики [192] или применением моделей, позволяющих выявить вклад химической стадии.

Кинетические кривые адсорбции ионов железа, получены согласно методике, описанной в разделе 2.2.2 в диапазоне температур 297-370 К (рисунок 4.12).

По построенным графикам можно сделать вывод, что адсорбция протекает быстро на начальной стадии и замедляется при приближении к состоянию равновесия. Время равновесия при 273 К составило 57 мин, при 283 К – 50 мин, при 293 К – 44 мин, при 303 К – 48 мин, при 313 К – 54 мин, при 323 К – 30 мин.

Порядок реакции – уравнение, основанное на сорбционной емкости твердой фазы, которое также необходимо для определения сорбционной константы скорости.

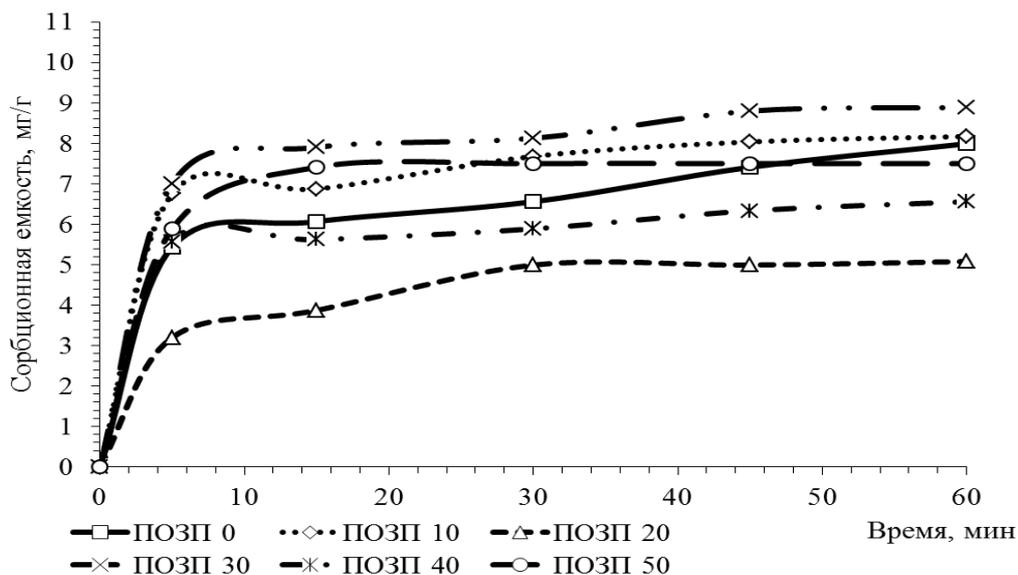


Рисунок 4.12 – Кинетическая кривая процесса сорбции ионов $Fe_{общ}$ во времени в интервале температур 273-323 К после очистки образцами ПОЗП

Кинетические модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка первоначально появились в качестве альтернативы модели Еловича, описывающей кинетику адсорбции газа на твердых телах. Модель псевдо-первого порядка может быть в следующем виде:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

где q_e и q_t – количество ЗВ, сорбированного при равновесном и заданном времени t соответственно, k_1 – константа скорости первого порядка. Линейная форма имеет следующий вид:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

График зависимости $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ должен создавать прямую линию с отрезком, отсекаемым на координатной оси $\ln q_e$ и углом наклона « $-k_1$ ». Значение q_e может быть рассчитано и сравнено с экспериментальными данными.

Модель псевдо-второго порядка может быть показана как зависимость:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

где k_2 – константа скорости второго порядка. Линейная форма имеет вид:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2(q_e^2)} + \frac{t}{q_e}$$

График $t/q_t=f(t)$ должен создавать прямую линию с отрезком, отсекаемым на оси, равным $1/k_2 \cdot (q_e^2)$ и углом наклона $1/q_e$. Значение q_e может быть рассчитано и сравнено с теми, которые получены с помощью эксперимента.

Форма графика и сравнение экспериментальных и расчетных значений q_e может помочь решить, какой кинетической моделью сопровождается адсорбция. Другой, очень важный фактор, который влияет на такое решение, является коэффициент детерминации R^2 . Его значение указывает на соотношение двух величин и значение $R^2 > 0,98$ показывает, что модель подходит для описания кинетики процесса.

Для определения константы скорости реакции строятся графики по определению модели сорбции (рисунок 4.13 и 4.14).

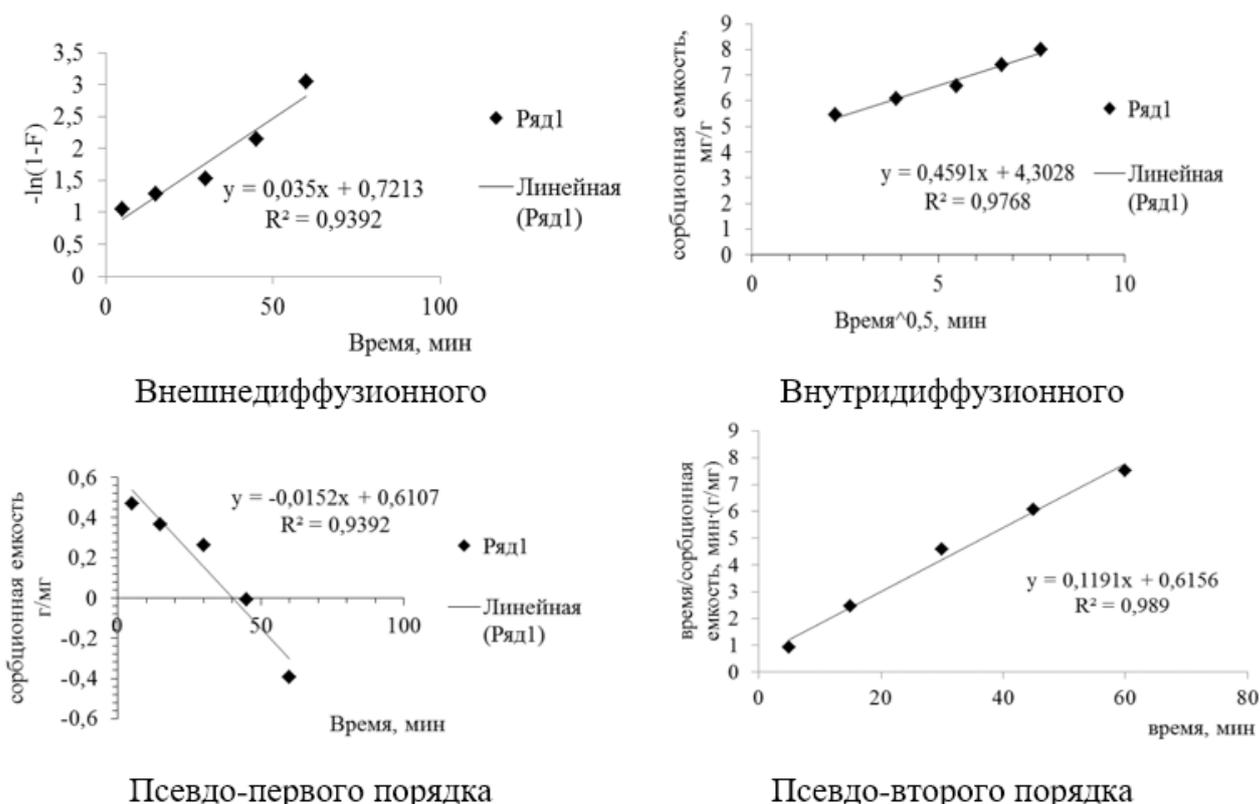


Рисунок 4.13 – Модели процесса адсорбции ионов железа из водного раствора образцами ПОЗП при 297 К

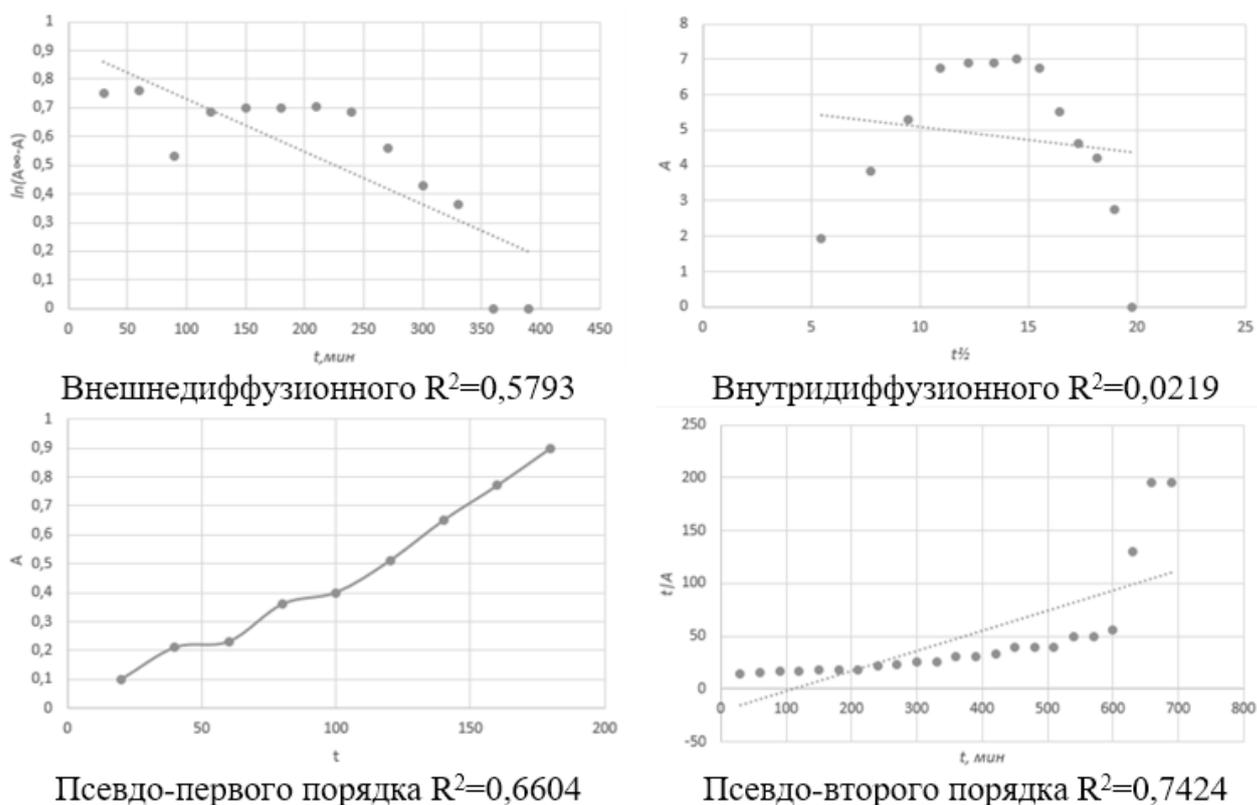


Рисунок 4.14 – Модели процесса адсорбции растворенных компонентов нефти из водного раствора образцами ПОЗП при 297 К

Следует отметить, что все экспериментальные данные в координатах уравнения псевдо-второго порядка в течение всего эксперимента описываются с высокой точностью для всех видов образцов ЦСО как для ИМ, так и для растворенной нефти (рисунки 4.13 и 4.14). Данное уравнение позволяет учитывать не только взаимодействия сорбат-сорбент, но и межмолекулярные взаимодействия адсорбируемых веществ. Разделить же вклад диффузии и химической стадии на основании применения формальных кинетических уравнений достаточно сложно. Скорее всего, здесь наблюдается суммарный эффект всех стадий процесса.

Аналогичные расчеты проводились для всех образцов ЦСО.

Следует отметить, что все экспериментальные данные при проведении очистки воды ПСМ от растворенных компонентов нефти и ИМ описываются в координатах уравнения псевдо-второго порядка. Таким образом, в результате

процесса очистки воды протекают не только взаимодействия сорбат-сорбент, но и межмолекулярные взаимодействия адсорбируемых поллютантов [193].

4.3. Термодинамические параметры процесса адсорбции ионов металлов и нефти полифункциональными сорбционными материалами

Термодинамический метод изучения сорбции позволяет сделать вывод о принципиальной возможности исследуемого процесса в тех или иных условиях и о глубине его протекания. Так, для определения влияния температуры на параметры процесса проведены исследования сорбции ЗВ ЦСО при различных температурах. При обработке кинетических данных одной из важнейших задач является определение констант скорости и энергии активации, поскольку эти величины связаны с механизмом исследуемого процесса. Температура оказывает сильное влияние на константу скорости химической реакции: как правило, она увеличивается с ростом температуры.

Формальная кинетика рассматривает процесс без учета механизма и описывает результат всей реакции в целом. Математической кинетики является составление уравнений для расчета константы скорости данной реакции, т. е. уравнения, позволяющего в любой момент времени рассчитать скорость реакции как функцию концентрации. Для этого необходимо определить порядок реакции по отношению к каждому из реагирующих веществ, составить дифференциальное уравнение для скорости реакции и проинтегрировать его.

Данные кинетические прямые построены с высокой степенью корреляции (в пределах погрешности экспериментальных данных) и показывают, что все они относятся к гетерогенным реакциям первого порядка. Область построения ограничена интервалом времени от 300 до 1800 секунд, так как после процесс протекает незначительно или начинается десорбция нефти из пор сорбционного материала или же не протекает совсем. Таким образом, логарифм концентрации для реакции первого порядка линейно зависит от времени, и константа скорости численно равна тангенсу угла наклона прямой к оси времени

Для уточнения механизма адсорбции ИМ и нефти из водных сред необходимо определить термодинамические параметры: энергию Гиббса ΔG , энтальпию ΔH , энтропию ΔS и энергию активации E_a :

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln k ;$$

$$\Delta H = R \cdot \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1} ;$$

$$\Delta S = \Delta H - \frac{\Delta G}{T} ;$$

$$Q = -R \frac{\Delta \ln C}{\Delta(1/T)}$$

$$k = A \cdot e^{(E_a/RT)} .$$

Известно, что если энергия активации составляет 15–20 кДж/моль, то наиболее медленной является стадия подвода реагента к поверхности твердого тела или отвода образовавшегося продукта с поверхности твердого вещества, если же энергия активации находится в диапазоне от 50 до 200 кДж/моль, то замедленной является сама химическая реакция на поверхности твердого тела. Кроме того, при сорбционном процессе, энергия активации диффузии обычно изменяется от 8,5–12,6 кДж/моль (диффузия в пленке) до 12,6–42,0 кДж/моль (диффузия в зерне).

Данные, представленные в таблице 4.1, показывают, что в процессе поглощения нефти ЦСО происходит преимущественно физическая адсорбция ($E_a = 0-8$ кДж/моль) и адгезия. Предположительно, в начале адсорбционного процесса НП адсорбируются на поверхности СМ, образуя мономолекулярный слой, а затем, с увеличением концентрации, начинают проникать во внутренние поры, заполняя аморфно-кристаллические зоны структур СМ. Что же касается очистки воды ПСМ от ИМ, то в качестве лимитирующей стадии выступает ионный обмен, а также в определенной степени диффузионные процессы.

Таблица 4.1 – Термодинамические данные по ПСМ для удаления ионов металлов нефти из водных растворов

Загрязняющее вещество	Термодинамические параметры				
	ЦСО	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/моль·К	ΔG , кДж/моль	E_a , кДж/моль
Fe _{общ}	ПОЗП	2,49	13,65	2,38	23,21
	ПОЗЯ	4,45	6,15	3,44	14,26
	ПОЗО	3,26	8,49	3,01	19,65
	ТПОЗП	37,57	13,66	2,455	31,67
	БО	2,84	3,823	1,82	39,80
	ДО	11,55	13,867	2,37	60,78
	СЛО	10,41	12,114	2,31	63,46
Cu ²⁺	ПОЗП	1,44	41,012	6,65	18,08
	ПОЗЯ	0,95	5,03	2,58	10,13
	ПОЗО	0,86	3,95	3,96	18,32
Zn ²⁺	ПОЗП	12,58	2,47	3,05	18,54
	ПОЗЯ	47,23	38,46	2,35	13,18
	ПОЗО	6,95	151,13	3,41	15,36
Ni ²⁺	ПОЗП	0,52	26,44	0,55	37,66
	ПОЗЯ	0,62	43,39	2,30	35,59
	ПОЗО	5,78	180,00	3,45	30,07
	ТПОЗП	51,44	31,98	0,68	24,49
	ТПОЗЯ	17,22	168,31	2,12	32,30
	ТПОЗО	10,53	9,03	2,21	35,59
Нефть	ПОЗП	3,97	0,35	5,5	10,92
	ПОЗП+СК	6,58	0,085	10,14	19,00
	ТПОЗО	1,79	0,054	17,06	0,74
	ПОЗЯ	2,25	0,28	5,41	6,04
	ПОЗО	2,68	0,69	27,13	1,95
	БО	12,9	0,066	30,74	12,09
	ТО	10,54	0,080	33,14	12,7
	СЛО	6,42	0,086	34,48	5,87

Для подтверждения того факта, что внешняя диффузия является стадией, лимитирующей процесс адсорбции ЗВ образцами ЦСО, на следующем этапе проведены расчеты коэффициентов диффузии

Согласно классическому уравнению динамики сорбции предложенным Шиловым построены изотермы адсорбции в динамических условиях (риунок 4.15).

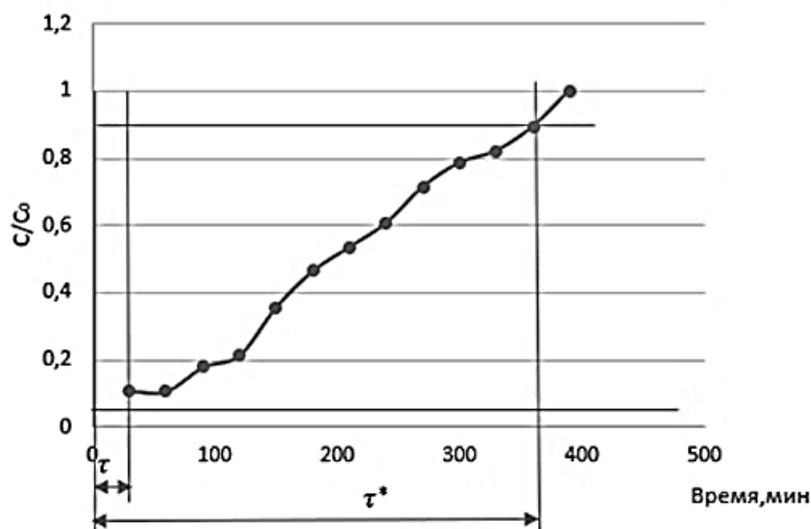


Рисунок 4.15 - Изотерма адсорбции в динамических условиях для образца ПОЗП при очистке воды от растворенной нефти

Расчет кинетики и динамики адсорбции растворенных компонентов нефти и ИМ из водных сред альтернативными СМ в приведен в таблице 4.2.

Таблица 4.2 - Значения параметров кинетики и динамики сорбции растворенных компонентов нефти из водных растворов СМ на основе ЦСО

Пара- метры	ПОЗП	ПОЗП+H ₂ SO ₄	ТПОЗО	ПОЗО	БО	СЛО	ДО
B_i , м ² /ч	$0,273 \cdot 10^{-5}$	$58 \cdot 10^{-5}$	$170 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$0,44 \cdot 10^{-5}$	$1,69 \cdot 10^{-5}$	$4,62 \cdot 10^{-5}$
β_n , м/с	0,05	0,072	0,19	0,17	0,097	0,0017	0,0072

Следует отметить, что химическая обработка ЦСО приводит к росту коэффициента диффузии в 200 раз, а термическая – в 20 раз, что увеличивает ее вклад в процесс очистки воды от ЗВ. Так как значения $B_i < 1$, то процесс адсорбции лимитируется внешней диффузией.

Рассчитанные значения энергии активации (30-64 кДж/моль) подтверждают, что в качестве лимитирующей стадии выступает ионный обмен при очистке вод ПСМ от ИМ, а также в определенной степени смешанно-

диффузионные процессы. Удаление же нефти ПСМ происходит под влиянием физического процесса (адгезии) (0-8 кДж/моль).

4.4. Механизм очистки воды от пленок нефти полифункциональными сорбционными материалами

Для подтверждения механизма удаления пленок нефти с поверхности воды ЦСО вычислялась скорость стекания нефти от прилагаемого давления (рисунок 4.16) [155], от массы удерживаемой нефти образцами ПСМ (рисунок 4.17) при различных температурах. На основании этих данных рассчитана константа скорости процесса (таблица 4.3).

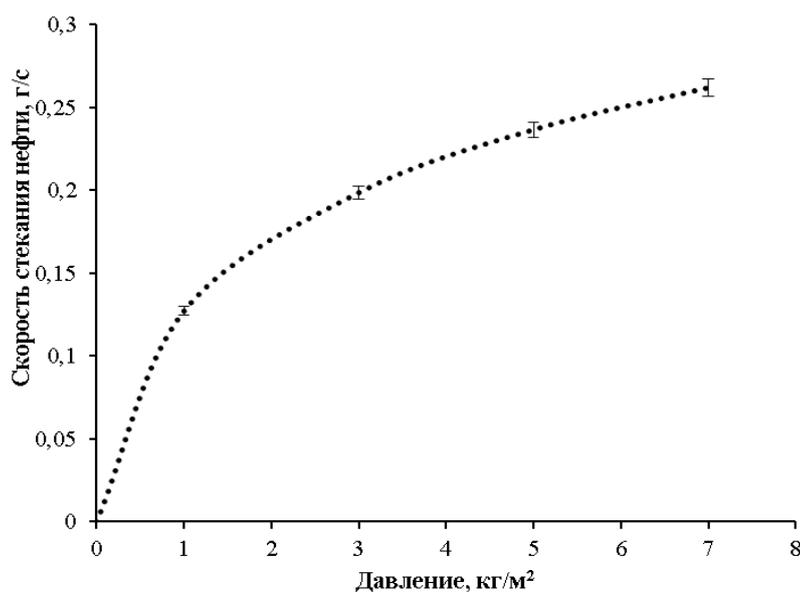


Рисунок 4.16 – Зависимость скорости стекания нефти от давления, удерживаемой образцом ПОЗЯ

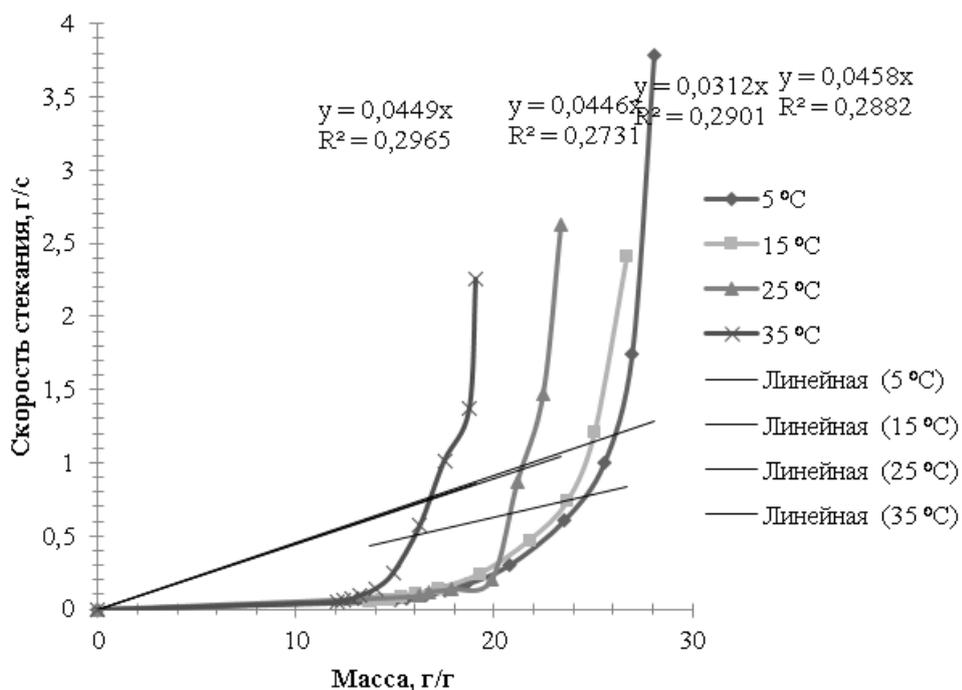


Рисунок 4.17 – Зависимость скорости стекания нефти от количества нефти, удерживаемой ТПОЗО

Таблица 4.3 – Результаты расчетов

Т, К	Вязкость, Па·с	$\frac{dQ}{d\tau}$, г/с	А, г/г	К
278	113,16	0,0029	7,27	0,005918
283	91,88	0,0034	6,98	0,006939
288	69,56	0,0039	4,92	0,007959
293	53,7	0,005	4,7	0,010204
303	47,21	0,008	4,37	0,012449
323	39,92	0,044	2,96	0,089796

Таким образом, показано снижение вязкости сорбата при росте температуры, а соответственно, уменьшение сорбционной емкости ПОЗК и увеличение скорости стекания нефти (таблица 4.3), что вполне закономерно для физических процессов адсорбции. Следовательно, процесс очистки воды от пленок нефти образцами ПСМ является физическим процессом, основанном на явлении адгезии за счет сил Ван-дер-Ваальса [155].

Выводы по главе 4

1. Определено, что по классификации изотерм сорбции согласно Брунауэра, Деминга, Деминга и Тейлора (БДДТ), все типы изотерм адсорбции ИМ и нефти для СМ на основе ЦСО относятся к изотермам IV типа со смешанной пористо структурой.

2. Показано, что наиболее полно изотерма адсорбции ИМ и нефти из водных сред образцами ЦСО описывается уравнением Ленгмюра.

3. Рассчитанные значения энергии активации (30-64 кДж/моль) подтверждают, что в качестве лимитирующей стадии выступает ионный обмен при очистке вод ПСМ от ИМ, а также в определенной степени смешанно-диффузионные процессы. Удаление же нефти ПСМ происходит под влиянием физического процесса (адгезии) (0-8 кДж/моль).

4. Показано, что кинетика процесса адсорбции ПСМ на основе ЦСО ИМ и растворенной нефти описывается моделью псевдо-второго порядка, следовательно, в результате процесса очистки воды протекают не только взаимодействия сорбат-сорбент, но и межмолекулярные взаимодействия адсорбируемых поллютантов.

5. Доказано, что процесс очистки воды от пленок нефти образцами ПСМ является физическим процессом, основанном на явлении адгезии за счет сил Ван-дер-Ваальса

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПО СПОСОБАМ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

5.1. Разработка технических решений по способам производства полифункциональных сорбционных материалов

Исследования по применению ЦСО для удаления пленки нефти с поверхности воды показали необходимость их модификации и получения ПСМ с целью удаления механических и физических примесей, увеличения их биостойкости, а также срока эксплуатации.

Установлено:

- 1) химическая обработка ЦСО позволяет увеличить нефтеемкость исходных образцов на 15-20 % из-за протекания кислотного гидролиза целлюлозы, вымывания гемицеллюлоз и водорастворимого лигнина, разволокнения волокон целлюлозы, удаления физических и механических примесей, что позволяет рекомендовать полученные СМ для ликвидации разливов нефти с водной поверхности, так как эффективность очистки составила 99 % для ПОЗК и 100 % для ЛО;
- 2) обработка ЦСО в потоке высокочастотной низкотемпературной плазмы в среде потока пропана с бутаном позволит придать ПСМ гидрофобные свойства, увеличить избирательность по отношению к нефти, и как следствие, приведет к возрастанию нефтеемкости на 15-30 %, эффективности очистки до 99,99 % для ПОЗК и 100 % – для ЛО;
- 3) обработка ЦСО при температуре 150 ± 10 °С в присутствии кислорода воздуха позволяет получить ПСМ с более гидрофобными свойствами, возрастанию нефтеемкости на 20-25 %, эффективности очистки до 99,98 % для ПОЗК.

Так как растительные отходы содержат в своем составе большое количество посторонних включений, то перед их применением необходимо их сорти-

ровать, а для длительного хранения поддерживать влажность не более 6 %, поэтому для производства ПСМ из ЦСО предложены следующие принципиальные технологические схемы.

1. **Сортировка.** ЦСО поступает в пневмосепаратор 1 (рис. 5.1) производительностью 100 кг/ч, в котором происходит отделение растительных отходов от постороннего мусора. Отделенный ЦСО поступает в сушильную камеру (2) конвекционного типа (объемом до 100 м³), где происходит высушивание исходного материала от влажности 100 % до 6 % при температуре 50 до 70 °С, время зависит от температуры и начальной влажности поступившего ЦСО, и его хранение .

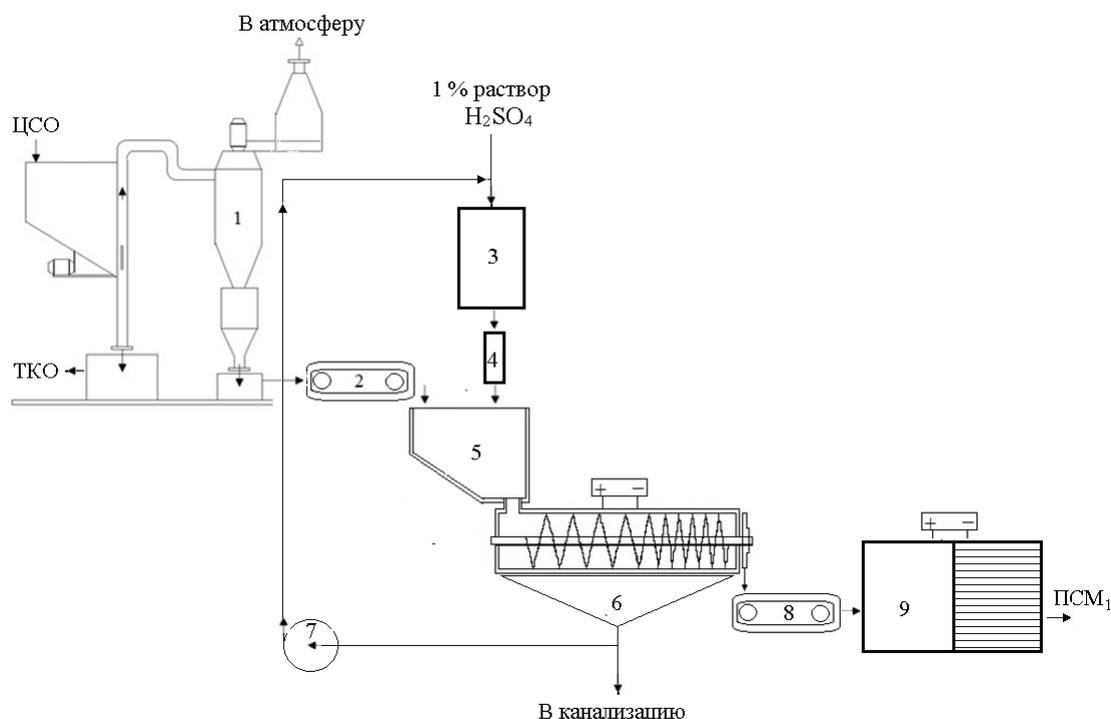


Рисунок 5.1 – Схема установки для получения ПСМ₁ на основе ЦСО:

- 1 – пневмосепаратор; 2 – конвейер; 3 – емкость с 1 %-ным раствором H₂SO₄;
4 - шнековый дегидратор; 5 – бункер; 6 – насос; 7 - сушилка

Химическая модификация (ПСМ₁). Отсортированное и высушенное ЦСО подается на конвейер 3 (рис. 5.1) в шнековый дегидратор 4 для смешения с 1 % раствором серной кислоты (2) (в случае нативного ЦСО осуществляется промывка водой), оснащенную электрической мешалкой, в соотношении 1:20. Полученная суспензия поступает по подающей трубе в обезвоживающий барабан, где она продвигается от зоны сгущения к зоне отжима. Образующийся фильтрат отводится в поддон, откуда самотеком направляется в рецикл в емкость 2, где на 10-20 % подпитывается свежим 1 % раствором серной кислоты. Обезвоженный СМ выгружается в сушилку 7 и далее на формовку в маты или бонь.

Плазменная модификация (ПСМ₂). Экспериментальные данные показали, что применение ПСМ на основе ЦСО, обработанного в потоке высокочастотной плазмы пониженного давления в среде пропана с бутаном для ПОЗК (в режиме $P=26,6$ Па, $I_a=0,6$ А, $U_a=1,5$ кВ, $t=60$ с, $Q=0,06$ г/с), аргона с пропаном для ЛО (в режиме $P=26,6$ Па, $I_a=0,5$ А, $U_a=7,5$ кВ, $t=60$ с, $Q=0,06$ г/с) в качестве СМ для удаления пленок нефти способствует достижению эффективности очистки 99,99 %.

Поэтому в данных режимах получены плазменнообработанные образцы ПОЗК+ПБ и ЛО+АП на установке, указанной в разделе 2.2.2, из которых изготавливались маты, то есть предлагается применять для производства в небольших количествах при необходимости (рисунок 5.2) .

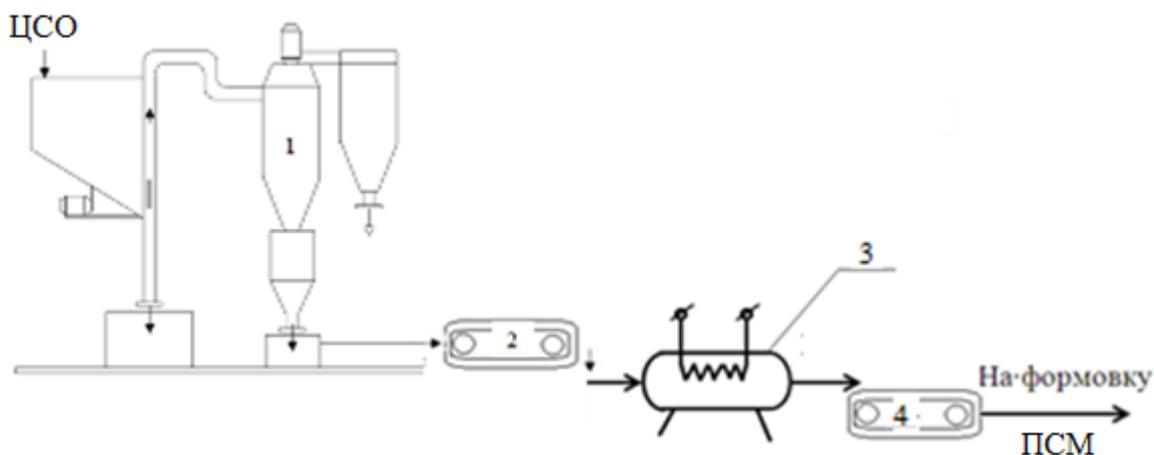


Рисунок 5.2 – Схема установки для получения ПСМ₂ на основе ЦСО: 1 – пневмосепаратор; 2 и 4 - конвейер; 3 – высокочастотный плазменный генератор

Термическая модификация (ПСМ₃). Отсортированное ЦСО (рисунок 5.3) засыпается в приемный бункер печи (3), откуда посредством шнека, подается в жарочный барабан, который расположен горизонтально, во время работы печи он вращается вокруг своей оси. Продукт, находящийся внутри перемешивается в процессе жарки/сушки и постепенно смещается к выходу.

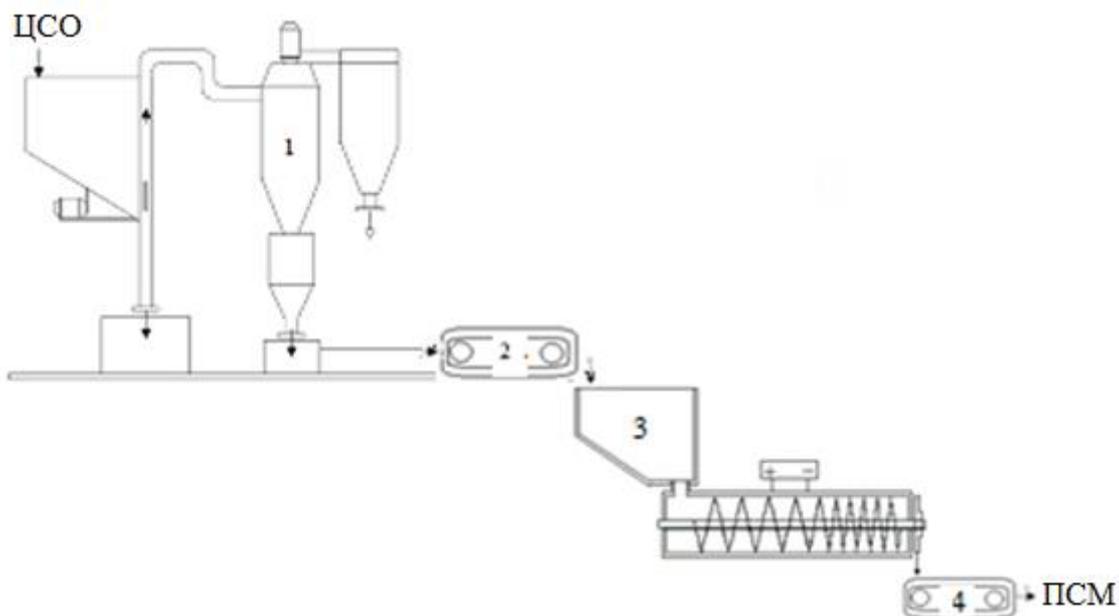


Рисунок 5.3 – Схема установки для получения ПСМ₃ на основе ЦСО: 1 – пневмосепаратор; 2, 4 - конвейер; 3- печь проходная барабанного типа ПП-01

Одновременно внутри барабана проходит поток горячего воздуха, в который попадает продукт при ссыпании с дополнительных лопастей. Термообработка происходит в барабане под воздействием горячего воздуха нагнетаемого через воздухопровод вентилятором и непосредственным соприкосновением с корпусом при температуре 150 ± 10 °С. Термически обработанный ЦСО выгружается в контейнер на формовку в маты и боны.

В предыдущих главах проведены предварительные эксперименты, на основании которых произведены расчеты по определению механизма процесса очистки как модельных, так и производственных СВ, а также по ликвидации разливов нефти с поверхности воды, определены наиболее эффективные образцы на основе ЦСО.

5.2. Критерии и граничные условия применения полифункциональных сорбционных материалов для ликвидации разливов нефти с поверхности воды

Анализ рассмотренных способов получения ПСМ из ЦСО позволяют определить критерии (экологичность, максимальная нефтеемкость, эффективность очистки и насыпную плотность) и граничные условия их применения для очистки вод от пленок нефти (рисунок 5.4), метод утилизации, подбор оборудования при известной исходной концентрации нефти [193-194].

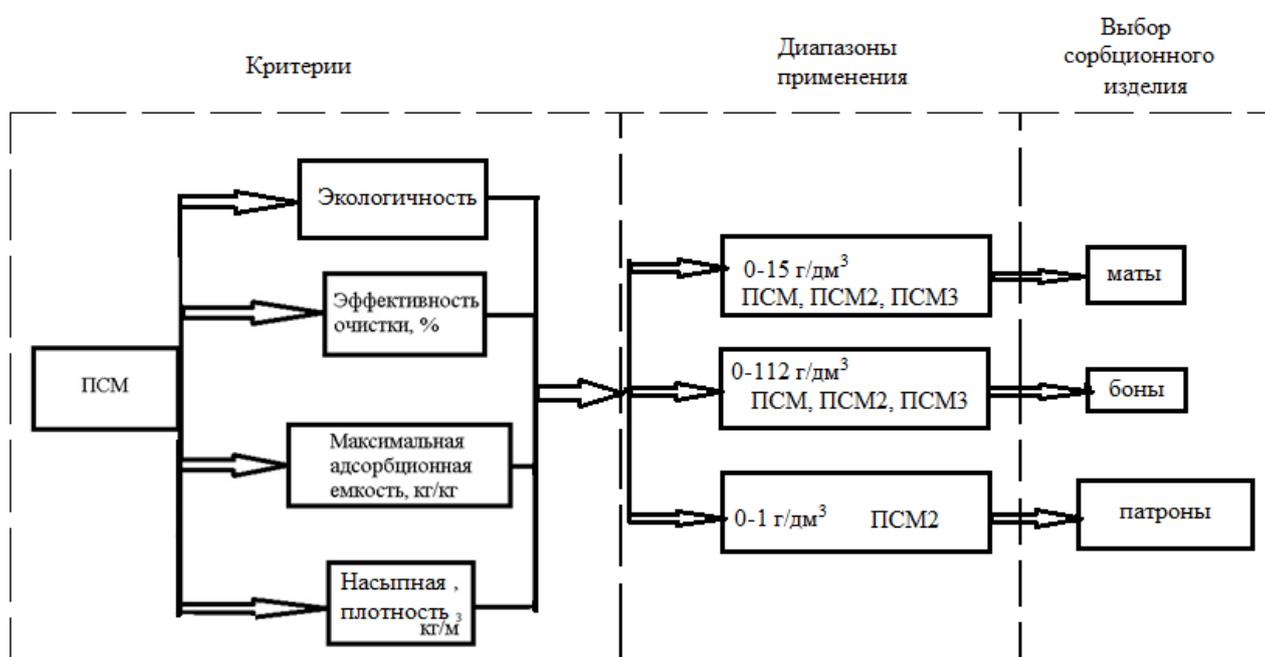


Рисунок 5.4 – Критерии применения ПСМ для очистки вод от пленок нефти

Так как значения ПДК_{рыб/хоз} нефти 0,1 мг/дм³ [195] в воде не было достигнуто, то исследованные ПСМ рекомендуется применять для ликвидации разливов нефти с поверхности воды, как загрузку в бонах, матах, патронах.

5.3. Варианты технических решений по использованию полифункциональных сорбционных материалов при ликвидации разливов нефти с поверхности водных объектов

5.3.1. Локализация и ликвидация разлива нефти в лабораторных условиях

В лабораторных условиях проводился ряд экспериментов по локализации и ликвидации разлива нефти бономи и матами, изготовленными из полимерной сетки (ячейка 2 на 2 мм) и заполненными ПСМ.

Предварительно проводилось исследование процесса растекания пленки нефти на поверхности воды. На рисунке 5.5 построен 3D график зависимости площади растекания нефти от времени и ее объема.

Согласно полученной зависимости при разливе нефти объемом 10 см^3 через 30 секунд площадь нефтяного пятна примет значение 23 см^2 .

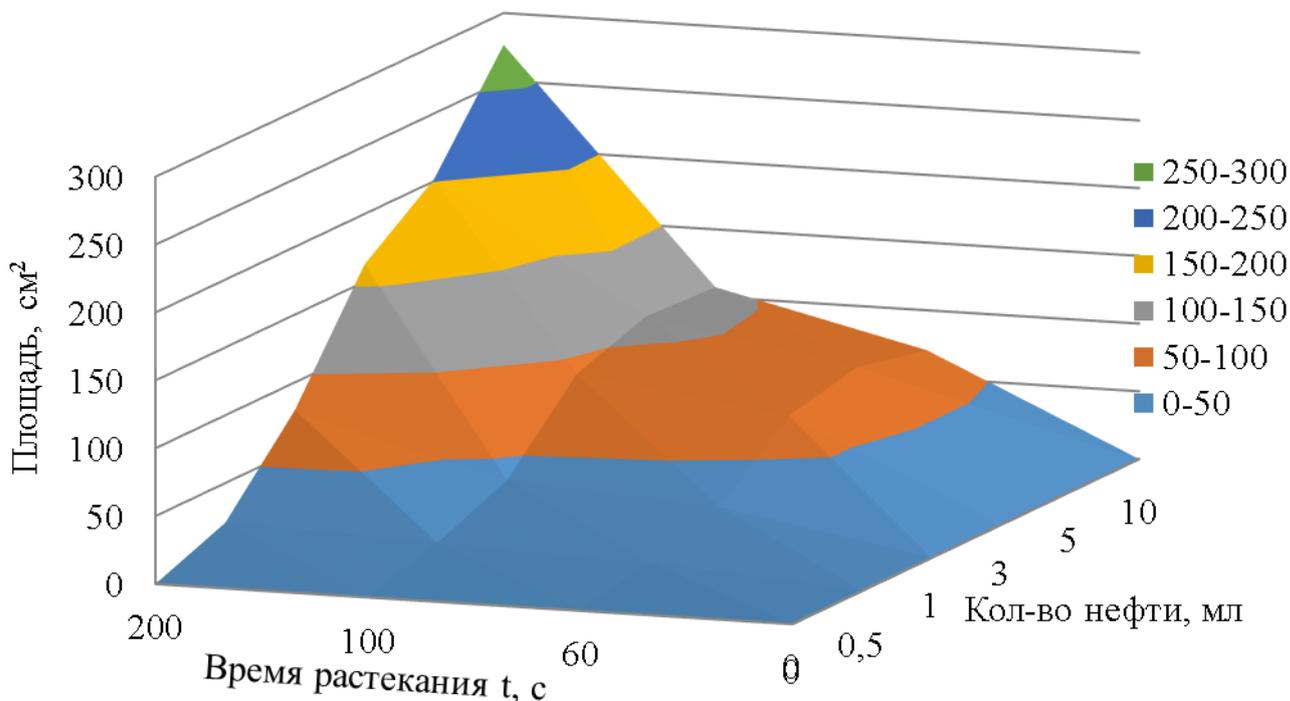


Рисунок 5.5 – Зависимость количества разлившейся нефти от времени растекания и площади образующегося пятна.

На следующем этапе проводилось масштабирование разлива нефти на поверхности воды. В емкость налили 2 дм³ воды и имитировали разлив нефти, путем добавления в воду 10 см³ нефти площадью 706 см².

Перед проведением лабораторных испытаний опытных партий бонов и матов произведен расчет необходимого количества ПСМ для локализации и ликвидации разливов нефти с поверхности воды. Критериями для расчета выбраны эффективность удаления пленки нефти с поверхности воды, нефтеемкость, объем вылившейся нефти.

Количество ПСМ рассчитывалось по формуле :

$$P_{\text{пр с}} = \mathcal{E}_c \cdot V_n / (100 \cdot A_{\text{max}}),$$

где \mathcal{E}_c – процент собираемой ПСМ нефти, %;

V_n – суммарный объем вылившейся нефти, см³;

A_{max} – сорбционная способность ПСМ, кг/кг.

Рассчитав количество ПСМ и зная его насыпную плотность, проведен расчет размеров сорбционных изделий.

Так как имитация разлива нефти произведена в круглом резервуаре, для лучшего эффекта решено использовать маты треугольной формы. Объем сорбционного изделия рассчитан по формуле:

$$V_{\text{изделия}} = \frac{P_{\text{пр.с.}}}{\rho_{\text{насып.}}}$$

где $V_{\text{изделия}}$ – объем сорбционного изделия, м³;

$P_{\text{пр.с.}}$ – количество сорбента, кг;

$\rho_{\text{насып.}}$ – насыпная плотность материала, кг/ м³;

Для определения сторон матов треугольной формы использовали формулу:

$$a = \sqrt{\frac{S \cdot 4}{\sqrt{3}}}$$

где a – длина стороны треугольника, м;

S – площадь треугольника, м².

По полученным данным сконструировали сорбционное изделие (мат), рисунок 5.6.

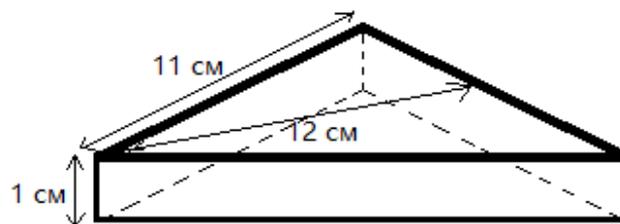


Рисунок 5.6 – Размеры сорбирующего изделия

Через 30 секунд локализовали нефтяной участок сорбирующим изделием – болами (размером 7 см и 2 см в диаметре) и опустили на локализованное место маты. Через 30 минут собрали сорбирующие изделия, дали стечь некоторой части воды и нефти с образца и взвесили их на лабораторных весах марки ВЛТ-150П, а в очищенной воде определили остаточное содержание нефти в воде. Полученные данные представлены на рисунке 5.7.

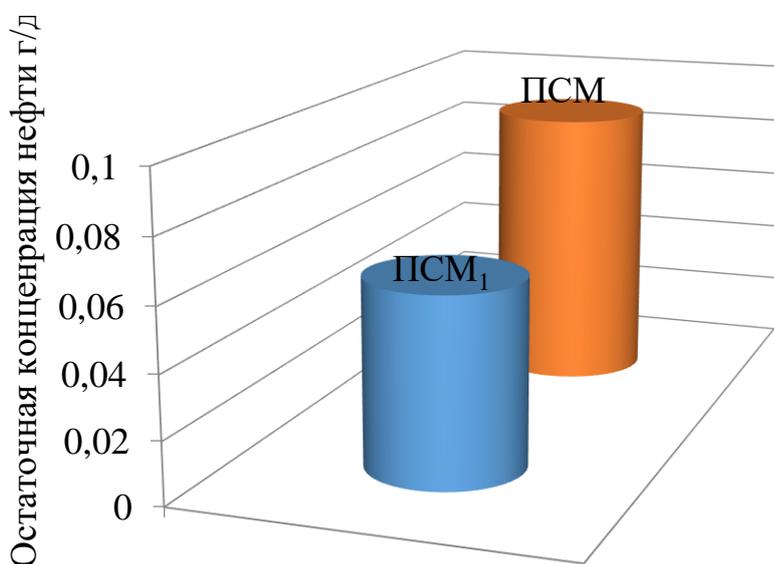


Рисунок 5.7 – Остаточная концентрация нефти в воде в зависимости от ПСМ
Ход проведения локализации и ликвидации разлива нефти с поверхности воды представлен на рисунке 5.8.

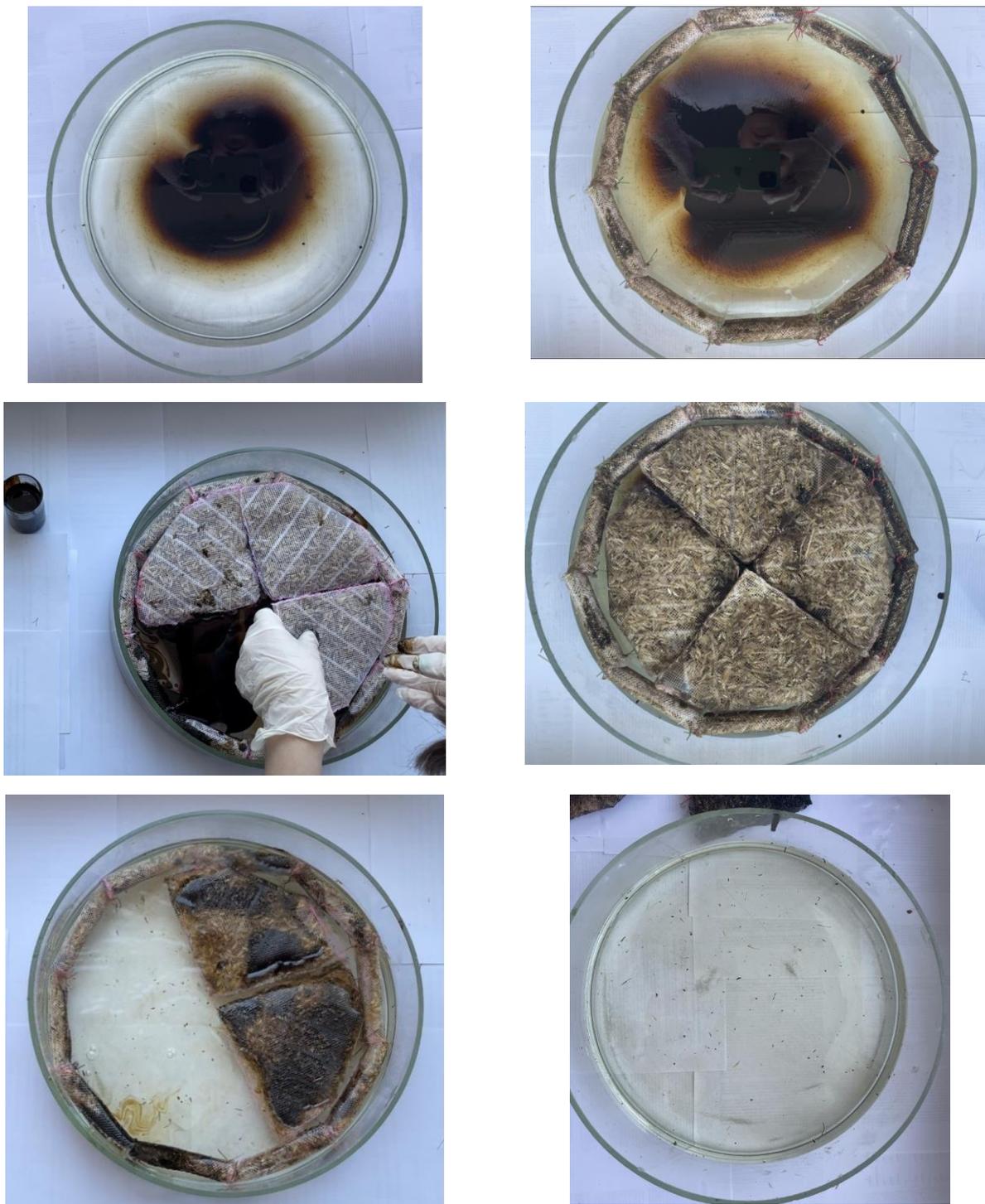


Рисунок 5.8 - Ход проведения локализации и ликвидации разлива нефти с поверхности воды

Изготовленные маты и боны из ПСМ и насыщенные нефтью представлены на рисунке 5.8.

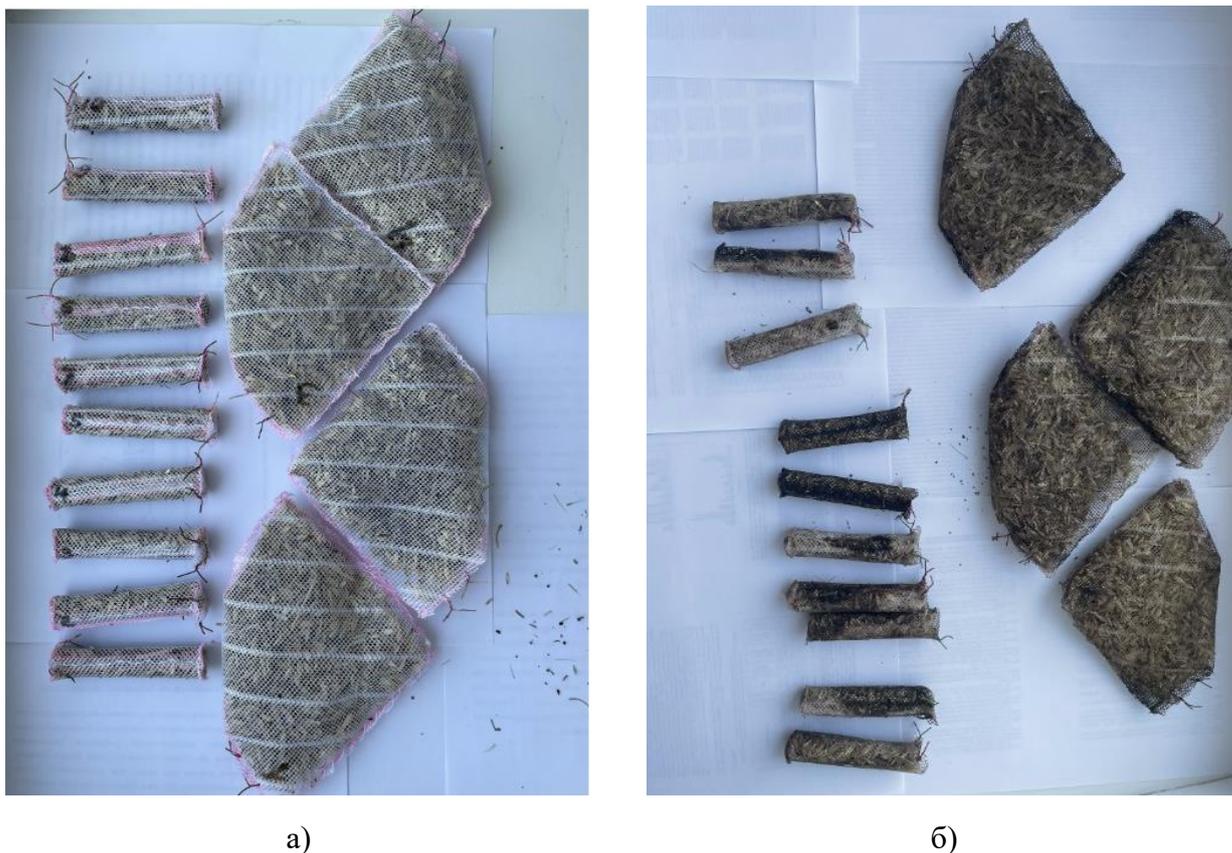


Рисунок 5.8 – Маты и боны из ПСМ: а) до сбора нефти; б) после сбора нефти с поверхности воды

По полученным данным видно, что сорбционное изделие на основе модифицированного материала ПСМ₁ удаляет пленку нефти с поверхности воды лучше (99,31%), чем не модифицированная (98,96%).

На следующем этапе проводились промышленные испытания по ликвидации разливов нефти матами и бонами, заполненными ПСМ, с водной поверхности природных объектов.

5.3.2. Применение полифункциональных сорбционных материалов при ликвидации разливов нефти с водной поверхности

На основании проведенных изысканий предложена технологическая блок-схема применения ПСМ для локализации и ликвидации разливов нефти с водной поверхности (рисунок 5.10).

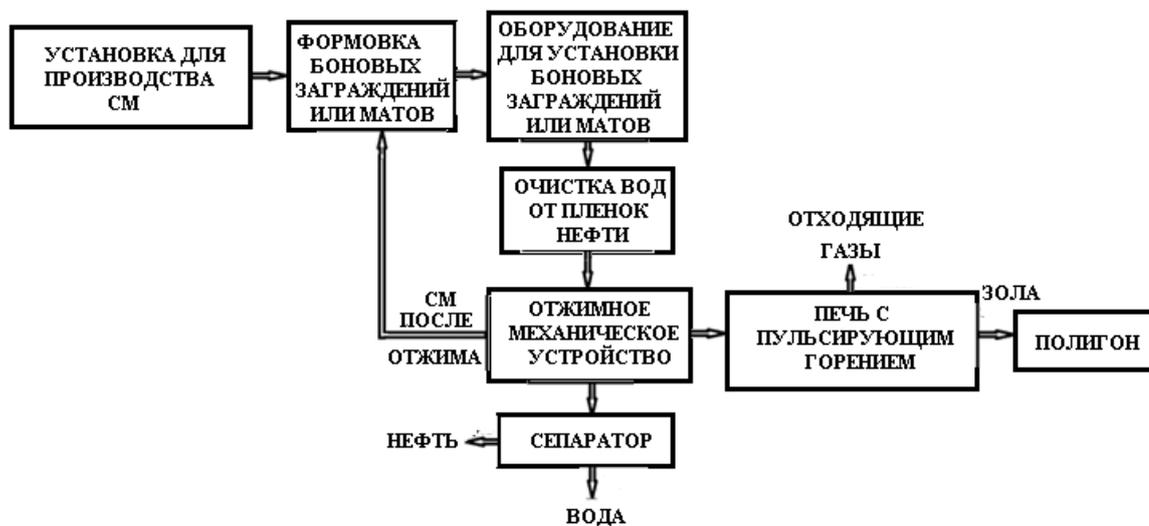


Рисунок 5.10 – Блок-схема применения ПСМ для ликвидации разливов нефти

Описание схемы:

1. Установка для производства ПСМ (рисунок 5.1-5.3)
2. Далее отсортированный и высушенный ЦСО отправляют на формовку и упаковку в патроны/маты/боны.
3. Ликвидация разлива нефти на поверхности воды матами и бонами (патронами).
4. Трехкратный отжим насыщенного ПСМ при давлении 7 кг/м^2 (допускается использование ручных прессов или вальцов), нефть с водой после отжима поступает в сепаратор на разделение.
5. Сжигание в установке с пульсирующим горением при температуре $1100 \text{ }^\circ\text{C}$.
6. Зола поступает на полигон промышленных отходов.

5.3.3. Варианты применения полифункциональных сорбционных материалов при ликвидации разливов нефти с водной поверхности

Таким образом, проведенные исследования позволили разработать технологические схемы производства ПСМ, а также их применения для локализации и ликвидации разливов нефти с поверхности воды. Кроме того, полученные экспериментальные данные по сорбционной способности ПСМ и эффективности удаления собираемой нефти с поверхности воды позволили провести промышленные испытания.

Перед проведением промышленных испытаний опытных партий произведен расчет необходимого количества ПСМ для ликвидации разливов нефти с поверхности воды (таблица 5.1 и 5.2).

Количество ПСМ рассчитывается по формуле [196] :

$$P = \mathcal{E}_q \cdot V_n / (100 \cdot A_{max}),$$

где \mathcal{E}_q – процент собираемой ПСМ нефти, %;

V_n – суммарный объем вылившейся нефти, см³;

A_{max} – сорбционная способность ПСМ, кг/кг.

Таблица 5.1 - Количество ПСМ, необходимого для ликвидации разлива нефти

Параметр	Размерность	Вариант 1			
		ПОЗО	ПОЗП	ПОЗЯ	СЛО
$C_{исх}$	мг/дм ³	1,0	6000	1000	997,4
\mathcal{E}	%	95,5	99,23	99,25	99,77
M_n	см ³	1,25	7500	1250	1276
C_{max}	кг/кг	3,78	5,73	4,5	9,00
P	кг	1,5	28,5	6,1	2,5

Учитывался процент нефти, находящейся на поверхности воды, загрязняющий берег и растительность, испаряющийся и эмульгирующей, а также то, что процент нефти, собираемой сорбентами, на воде и грунте составляет 2-3% от суммарного объема вылившейся нефти.

Таблица 5.2 - Количество ПСМ₂, необходимого для ликвидации разлива нефти

Параметр	Размерность	Вариант 2	
		СЛО+АП	ПОЗЯ+ПБ
$C_{исх}$	мг/дм ³	996,8	1000
\mathcal{E}	%	99,91	99,95
V_n	см ³	1247	1250
C_{max}	кг/кг	11,0	6,0
P	кг	2,5	4,6

Проведены промышленные испытания опытной партии ПСМ при ликвидации разливов нефти на поверхности воды:

Вариант 1 – маты из ПСМ:

1) на территории ООО «Карбон-Нефтесервис» (2015 г.) проводилась ликвидация разлива нефти на поверхности водного объекта матами размером $1 \times 1 \times 0,05$ м, заполненными ПСМ (ПОЗО), при этом достигнуто снижение концентрации нефти от 1 мг/дм³ до 0,045 мг/дм³. В результате размер вреда, причиненного водным объектам вследствие разлива нефти без принятия мер по ликвидации, составит $У = 1603,9$ тыс. руб [197] (Приложение А.1), а при принятии мер – вред природным водным объектам ООО «Карбон-Нефтесервис» не причинен, так как нет превышения значения ПДК_{нефти}=0,1 мг/дм³ (акт в Приложении Б);

2) на территории ЗАО «Предприятия Кара Алтын» (2012 г.) проводилась ликвидация разлива нефти на поверхности водного матами размером $1,5 \times 1,5 \times 0,05$ м, заполненными ПСМ (ПОЗП), при этом достигнуто снижение концентрации нефти от 6 г/дм³ до 0,046 мг/дм³. В результате размер вреда, причиненного водным объектам вследствие разлива нефти без принятия мер по ликвидации, составит $У = 2232,6$ тыс. руб [197], а при принятии мер – вред природным водным объектам ЗАО «Предприятия Кара Алтын» не причинен (акт в Приложении В);

3) на территории НГДУ «Азнакаевскнефть» (2013 г.) проводилась ликвидация разлива нефти на поверхности водного объекта матами размером

1×0,25×0,05 м, заполненными ПСМ (ПОЗЯ), при этом достигнуто снижение концентрации нефти от 1 г/дм³ до 1,6 мг/дм³. В результате размер вреда, причиненного водным объектам вследствие разлива нефти без принятия мер по ликвидации, составит $У = 3207,8$ тыс. руб [197], а при принятии мер – вред природным водным объектам НГДУ «Азнакаевскнефть» снижен (акт в Приложении Г);

4) на территории ООО «Татнефтесервис» (2015 г.) проводилась ликвидация разлива нефти на поверхности водного объекта матами размером 1×0,25×0,05 м, заполненных ПСМ (СЛО), при этом достигнуто снижение концентрации нефти от 997,4 мг/дм³ до 2,3 мг/дм³. В результате размер вреда, причиненного водным объектам вследствие разлива нефти без принятия мер по ликвидации, составит $У = 3849,3$ тыс. руб [197], а при принятии мер – вред природным водным объектам ООО «Татнефтесервис» снижен (акт в Приложении Д).

Вариант 2 – маты из ПСМ₂:

1) ликвидация разлива НП на поверхности водного объекта, произошедшего на территории НГДУ «Азнакаевскнефть» (2013 г.), проводилась с помощью матов размером 1×0,25×0,05 м, заполненных отходами ПСМ₂ (ПОЗЯ + ПБ), обработанными ВЧЕН плазмой в атмосфере смеси пропана с бутаном 70:30 в режиме $P = 26,6$ Па, $I_a = 0,6$ А, $U_a = 2,5$ кВ, $t = 600$ с, $Q = 0,06$ г/с. При этом достигнуто снижение концентрации нефти от 1 г/дм³ до 0,5 мг/дм³. В результате размер вреда, причиненного водным объектам вследствие разлива нефти без принятия мер по ликвидации, составит $У = 1603,9$ тыс. руб [197], а при принятии мер – вред природным водным объектам НГДУ «Азнакаевскнефть» снижен (акт в Приложении Г);

2) ликвидация разлива нефти на поверхности водного объекта, произошедшего на территории ООО «Татнефтесервис» (2015 г.), проводилась с помощью матов размером 1×0,25×0,05 м, заполненных ПСМ₂ (СЛО+АП), обработанным ВЧЕН плазмой в атмосфере смеси газов аргон-пропан в соотношении 70:30, в режиме $P=26,6$ Па, $I_a=0,5$ А, $U_a=7,5$ кВ, $t=60$ с, $Q=0,06$ г/с. При этом достигнуто снижение концентрации нефти от 1 г/дм³ до 0,9 мг/дм³. В результате размер

вреда, причиненного водным объектам вследствие разлива нефти без принятия мер по ликвидации, составит $У = 1924,7$ тыс. руб [197], а при принятии мер – вред природным водным объектам ООО «Татнефтесервис» снижен (акт в Приложении Д).

Вариант 3 – маты и боны из ПСМ₃ (таблица 5.3).

При ликвидации разлива нефти на поверхности водоема (размер пятна – 1 м²) использовали мат с загрузкой (насыпная плотность 0,19 г/см³) из комбинированного ПСМ ТПОЗП:ТПОЗЯ:ТПОЗО = 30 %:35 %:35 % в соотношении 0,8:1 к нефтяному загрязнению. Размеры мата составили 1 м х 0,12 м х 1,5 м. Эффективность очистки составила 99,35 % [199]. В результате размер вреда, причиненного водным объектам вследствие разлива нефти без принятия мер по ликвидации, составит $У = 1865,32$ тыс. руб [197], а при принятии мер – вред природным водным объектам будет снижен (Приложение Л).

Таблица 5.3 – Результаты испытаний

ПСМ	Соотношение ПСМ к нефтяному загрязнению	Степень поглощения пятна	Плаву- честь
ТПОЗО 50 %, ТПОЗЯ 50 %	0,8:1	100 %	3 суток
ТПОЗО 35 %, ТПОЗЯ 35 %, ТПОЗП 30 %	0,8:1	100 %	3 суток

Таким образом предлагаемый способ очистки поверхности воды от нефтяного загрязнения является эффективным. При этом предлагаемый способ является технологичным и экологичным, так как в сравнении с наиболее близким аналогом (рассыпчатым сорбентом) отличается удобством сбора сорбционных изделий.

5.4. Разработка технических решений по применению полифункциональных сорбционных материалов для очистки сточных вод

В результате проведенных лабораторных испытаний выявлено, что перед применением ЦСО в качестве СМ необходимо удалить механические и физические примеси с целью исключения вторичного загрязнения вод, увеличения их адсорбционной емкости, а также срока эксплуатации [198-199]. Установлены оптимальные условия ПСМ:

1) обработка ЦСО 1 %-ным раствором серной кислоты (ПСМ 1) в течение 60 минут позволяет увеличить адсорбционную емкость по отношению к ионам Zn^{2+} на 10-14 %, Cu^{2+} – 7-10 %, Ni^{2+} – 13-27 %, Fe^{2+} – 20-34 %, а растворенным компонентам нефти – на 10 %;

2) обработка ЦСО в потоке ВЧЕН плазмы (ПСМ2) ПОЗК в среде пропана с бутаном (режим $P = 26,6$ Па, $I_a = 0,6$ А, $U_a = 1,5$ кВ, $t = 60$ с, $Q = 0,06$ г/с), ЛО – аргона с воздухом (режим, $P = 26,6$ Па, $I_a = 0,5$ А, $U_a = 7,5$ кВ, $t = 60$ с, $Q = 0,06$ г/с) позволит увеличить адсорбционную емкость по отношению к ионам от Zn^{2+} на 10-20 %, Cu^{2+} – 1-5 %, Ni^{2+} – 5-20 %, Fe^{2+} – 13-18 %, растворенных компонентов нефти – на 10 %; ЛО – в поле униполярного коронного разряда $U_{пол} = 30$ кВ и $t_{пол} = 45$ с – на 6-12 % от ионов железа;

3) обработка ЦСО при температуре 150 ± 10 °С в присутствии кислорода воздуха в течение 30 минут (ПСМ3) позволяет увеличить адсорбционную емкость по отношению к ионам Fe^{2+} – 15-50 %, Ni^{2+} – 3-5 %, растворенных компонентов нефти – на 10 %.

Предварительные эксперименты показали, что наилучшие результаты по эффективности очистки воды достигнуты от растворенных компонентов нефти и ИМ для образцов ПСМ₁ и ПСМ₃.

Так как реальные СВ содержат в своем составе несколько ЗВ, то далее проводились лабораторные эксперименты применению ПСМ для очистки модельных вод (МВ) (таблицы 5.4 и 5.5) в статических и динамических условиях.

Таблица 5.4 – Результаты очистки ПСМ модельных вод (МВ₁) сложного состава

Загрязняющее вещество, мг/дм ³	Начальная концентрация ЗВ, мг/дм ³	Остаточная концентрация ЗВ, мг/дм ³				
		ПОЗП+H ₂ SO ₄	ПОЗО+H ₂ SO ₄	ПОЗЯ+H ₂ SO ₄	СЛО	ТПОЗП
Fe _{общ}	1	0,336	0,224	0,246	0,202	0,358
Ni ²⁺	1	0,173	0,0788	0,315	0,711	0,093
Cu ²⁺	1	0,406	0,307	0,279	0,123	0,373
Zn ²⁺	0,1	0,076	0,080	0,078	0,08	0,881
Нефть	1	0,025	0,141	0,169	0,128	0,003

Таблица 5.5 – Результаты очистки ПСМ модельных вод (МВ₂) сложного состава

Загрязняющее вещество, мг/дм ³	Начальная концентрация ЗВ, мг/дм ³	Остаточная концентрация ЗВ, мг/дм ³				
		ПОЗП+H ₂ SO ₄	ПОЗО+H ₂ SO ₄	ПОЗЯ+H ₂ SO ₄	СЛО	ТПОЗП
Fe _{общ}	10	5,824	2,24	2,688	2,464	3,36
Ni ²⁺	5	0,352	0,328	0,333	0,612	0,428
Cu ²⁺	3	2,47	1,88	2,609	2,002	3,525
Zn ²⁺	10	0,081	0,079	0,078	0,078	5,40
Нефть	1	0,1	0,018	0,169	0,174	0,029

Следует отметить, что если в МВ присутствуют все перечисленные выше поллютанты, то заметна избирательность ТПОЗП по отношению к нефти (эффективность очистки достигает 97,1-99,7 %), ионы цинка удаляются всеми видами ПСМ до значений ПДК_{рыб/хоз}, концентрация ионов железа снижается только при исходном значении ниже 1 мг/дм³.

Аналогичные эксперименты проводились на СВ ПАО «Казаньоргсинтез» и ПАО «Нижнекамскнефехим», результаты очистки которых приведены в таблицах 5.6 и 5.7.

Таблица 5.6 – Результаты очистки ПСМ химически загрязненных сточных вод
 ПАО «Казаньоргсинтез»

Загрязняющее вещество, мг/дм ³	Начальная концентрация ЗВ, мг/дм ³	Остаточная концентрация ЗВ, мг/дм ³				
		ПОЗП+H ₂ SO ₄	ПОЗО+H ₂ SO ₄	ПОЗЯ+H ₂ SO ₄	СЛО	ТПОЗП
Fe ²⁺ и Fe ³⁺	3,36	2,016	2,464	1,792	2,464	3,136
Ni ²⁺	0,201	0,173	0,131	0,056	0,087	0,036
Cu ²⁺	1,311	0,24	0,165	0,36	0,679	0,205
Zn ²⁺	0,05	1,616	1,392	0	1,548	1,527
Нефть	0,035	0,008	0,024	0,029	0,034	0,022

Таблица 5.7 – Результаты очистки ПСМ химически загрязненных сточных вод
 ПАО «Нижнекамскнефехим»

Загрязняющее вещество, мг/дм ³	Начальная концентрация, мг/дм ³	Остаточная концентрация ЗВ, мг/дм ³				
		ПОЗП+H ₂ SO ₄	ПОЗО+H ₂ SO ₄	ПОЗЯ+H ₂ SO ₄	СЛО	ТПОЗП
Fe ²⁺ и Fe ³⁺	3,136	2,688	3,06	2,912	2,464	2,912
Ni ²⁺	0,033	0,0159	0,0163	0,0187	0,0225	0,0017
Cu ²⁺	0,0614	0,00569	0,00131	0,0589	0,00375	0,00155
Zn ²⁺	0,062	0	0	0	0,0155	0,0153
Нефть	0,332	0,024	0,061	0,022	0,107	0,154

Следует отметить, что далее проводились эксперименты по фильтровально-сорбционной очистке МВ в динамических условиях (таблица 5.8 и рисунок 5.11), которые показали, что наиболее эффективные результаты достигнуты при применении образцов ПОЗП+ H₂SO₄ и ТПОЗП.

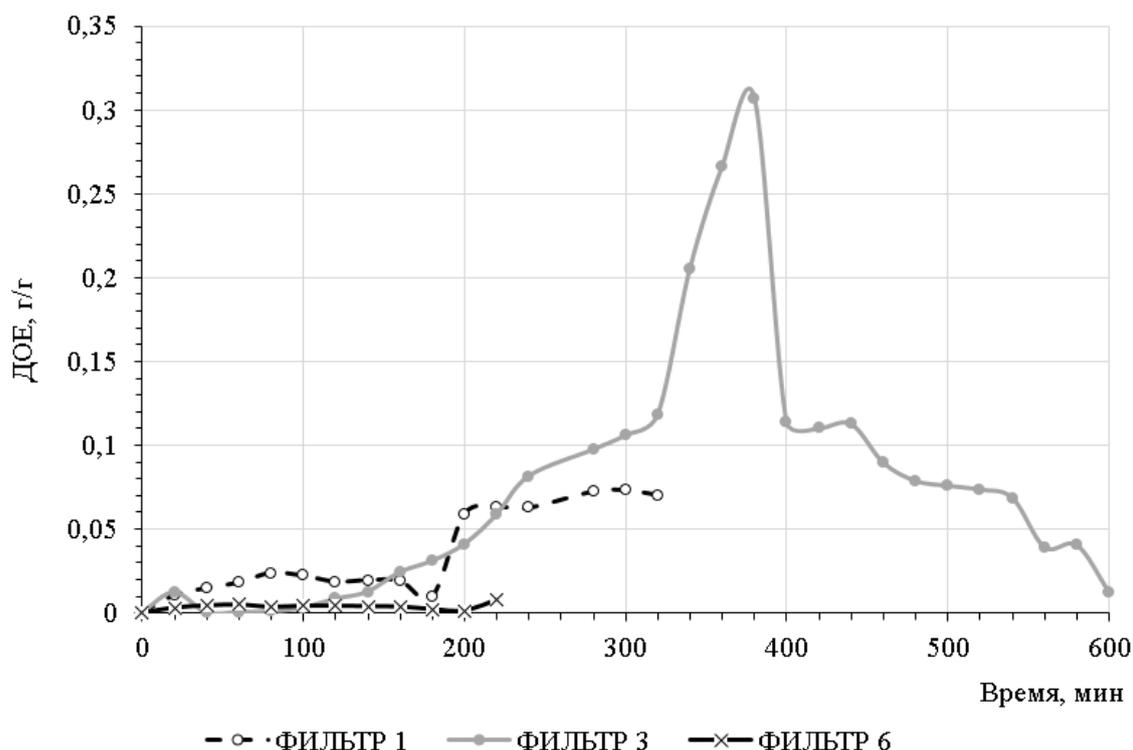


Рисунок 5.11 - Зависимость динамической обменной емкости в зависимости от вида фильтра и времени

Для увеличения эффективности очистки далее проводились исследования по применению пяти комбинированных загрузок из ТПОЗК и ПОЗК+ H_2SO_4 , взятых в различных соотношениях (таблица 5.8), для очистки МВ от растворенных компонентов нефти (рисунок 5.11), а фильтр 6 работал на реальной сточной воде ПАО «Нижнекамскнефтехим».

Найдено, что наиболее эффективные результаты очистки МВ достигнуты при использовании в качестве фильтрующей загрузки в комбинации в соотношении ТПОЗО : ПОЗО+ H_2SO_4 : ТПОЗО = 4 : 6 : 4 по массе (рисунок 5.11). Следует отметить, что время работы лабораторного адсорбера, заполненного предложенной загрузкой, увеличилось в два раза по сравнению с применением данных загрузок индивидуально.

Таблица 5.8 - Комбинированная загрузка для очистки воды от нефти в динамических условиях

	Образец	Масса, г	Расход, см ³ /мин
ФИЛЬТР 1			13,5
1 слой	ТПОЗО	4,9	
2 слой	ПОЗО+ H ₂ SO ₄	6,11	
3 слой	ТПОЗО	4,49	
ФИЛЬТР 2			13,5
1 слой	ПОЗП+ H ₂ SO ₄	2,55	
2 слой	ПОЗЯ+ H ₂ SO ₄	4,715	
3 слой	ПОЗЯ+ H ₂ SO ₄	2,99	
ФИЛЬТР 3			15
1 слой	ТПОЗО	3,995	
2 слой	ПОЗО+ H ₂ SO ₄	6,176	
3 слой	ТПОЗО	4,4957	
ФИЛЬТР 4			11,6
1 слой	ПОЗЯ+ H ₂ SO ₄	3,9	
2 слой	ПОЗО+ H ₂ SO ₄	2	
3 слой	ПОЗП+ H ₂ SO ₄	5	
4 слой	ТПОЗО	1,8	
ФИЛЬТР 5			9
1 слой	ПОЗП+ H ₂ SO ₄	2,4	
2 слой	ТПОЗО	4,5	
3 слой	ПОЗП+ H ₂ SO ₄	2,9	
ФИЛЬТР 6			11,4
1 слой	ТПОЗО	4,0	
2 слой	ПОЗО+ H ₂ SO ₄	6,0	
3 слой	ТПОЗО	4,0	

Не смотря на то, что снижение концентрации всех видов ЗВ происходит от 17 до 99 %, значения ПДК_{рыб/хоз} Zn²⁺ 5 мг/дм³, Cu²⁺ – 1 мг/дм³, Ni²⁺ – 0,02 мг/дм³, Fe_{общ} – 0,1 мг/дм³, а нефти высокосернистой – 0,1 мг/дм³ не достигаются [195], что позволяет применять ПСМ на для локальной очистки промышленных СВ перед стадией биологической очистки или сбросом в канализацию.

Таким образом, исходя из состава СВ конкретного предприятия разрабатывается техническое решение путем подбора фильтрующей загрузки из одного ПСМ или комбинаций ПСМ₁/ПСМ₂//ПСМ₃, тем самым достигаются нормативы

сброса загрязняющих веществ на биологические очистные сооружения или в канализацию.

5.4.1. Критерии и граничные условия применения исследованных полифункциональных сорбционных материалов для очистки сточных вод

Анализ рассмотренных способов утилизации ЦСО позволяет определить критерии получения ПСМ (экологичность, максимальная адсорбционная емкость, константы равновесия адсорбции, эффективность очистки, насыпная плотность) и граничные условия их применения для очистки вод от загрязняющих веществ (рисунок 5.12), методы утилизации, выбор оборудования. В зависимости от исходного состава сточных вод подбирается тот или иной вид ПСМ, комбинации ПСМ и их массовые соотношения.

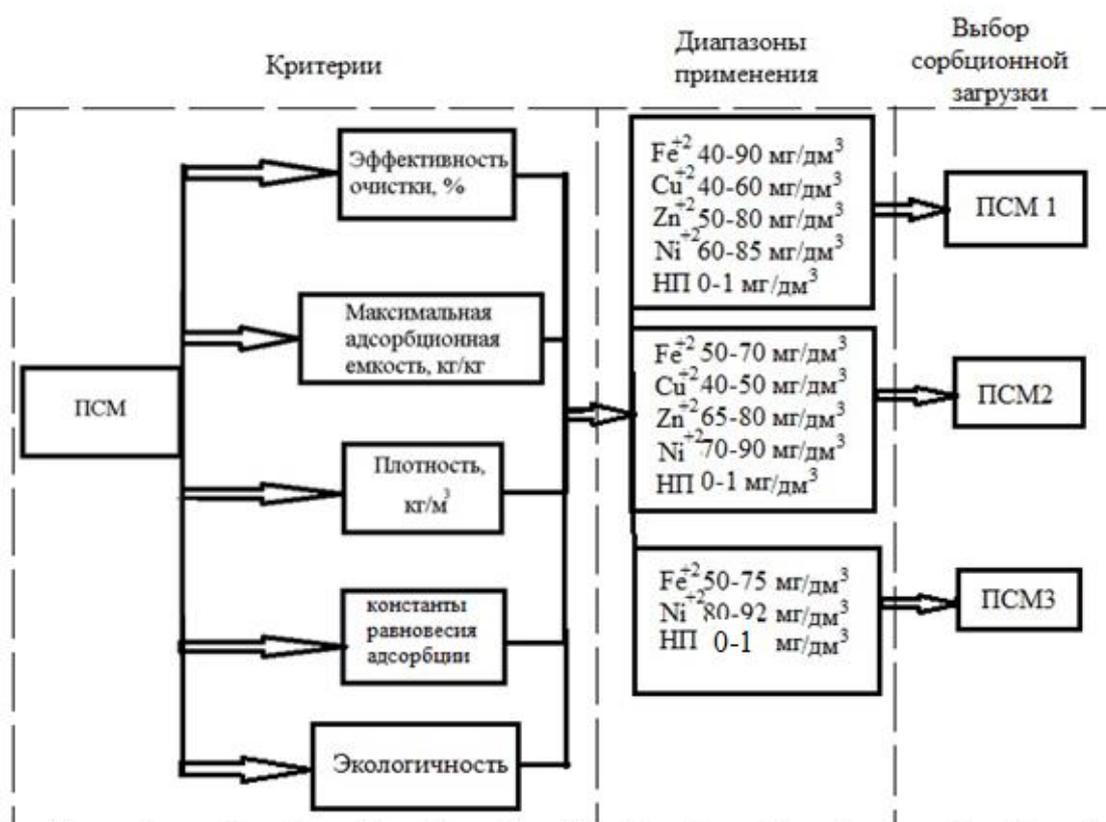


Рисунок 5.12 – Критерии применения ПСМ для очистки вод от нефти

5.4.2. Варианты технических решений по применению полифункциональных сорбционных материалов для очистки сточных вод

Технические решения по применению ПСМ для очистки СВ включают в себя несколько стадий:

- 1) подготовка и производство ПСМ из ЦСО, включающие стадии сбора, сортировки, сушки, модификации и хранения (рисунок 5.1 - 5.3);
- 2) изготовление фильтрующей загрузки из ПСМ, формовка в кассеты, установка в сооружения или аппараты;
- 3) утилизации отработанных ПСМ на основе ЦСО.

5.4.2.1. Выбор технических решений для реализации локальной схемы очистки сточных вод ПАО «Нижнекамскнефтехим»

В Республике Татарстан к одной из отраслей экономики, загрязняющей поверхностные водные объекты, относится химическая (в т. ч. нефтехимическая), вклад её составляет 18,3 %, при этом на долю ПАО «Нижнекамскнефтехим» (г. Нижнекамск, Республика Татарстан) приходится 15 %.

В связи с этим, важной и актуальной задачей видится усовершенствование существующей технологии очистки производственных СВ путем внедрения новых СМ на стадии механической очистки, позволяющих снизить нагрузку на биологические очистные сооружения предприятия.

На ПАО «Нижнекамскнефтехим» (рисунок 5.13) предусматривается механическая и биологическая очистка СВ.

Смеситель 1 предназначен для равномерного перемешивания химзагрязненного и хозяйственного стока. Для лучшего смешивания стоков в смесителе установлены погружные мешалки

После удаления всплывающего продукта, СВ через глубинные шиберные затворы с ручным управлением поступают на три двухсекционные песколовки химстока 2 с круговым движением потока воды. Песколовка представляет собой

железобетонное 2-х секционное заглубленное сооружение. Габаритные размеры: диаметр секции 6,0 м, глубина 5,2 м. В песколовке происходит осаждение грубых механических примесей при скорости движения воды 0,2 м/с, за счет кругового (вращательного) движения воды происходит осаждение песка в конусной части песколовки.



Рисунок 5.13 – Схема механической очистки производственных СВ ПАО «Нижекамскнефтехим»: 1 – смеситель ; 2 – песколовки химстока; 3, 5 – шламонакопители, 4 – первичные радиальные отстойники; 6 – усреднители: I – сточная вода; II – шлам; III – воздух; IV – условно очищенная вода; V – обезвоженный шлам

Из пескового приемка осевшие механические примеси откачиваются песковыми погружными насосами в сепараторы, которые установлены в здании решеток.

СВ направляются на дальнейшую очистку в первичные радиальные отстойники химзагрязненного стока 4. Распределение потока химстока между четырьмя отстойниками осуществляется посредством распределительной камеры. Отстойник задерживает до 60 % взвешенных веществ при максимальном часовом протоке из расчета продолжительности отстаивания для промышленных СВ, равной 1,5 часа.

Осветленные стоки через круговой сборный лоток, являющийся водосливом, из отстойников 4 направляются через шиберы в камеру, далее в по двум существующим трубопроводам СВ поступают в усреднители 6 через шиберы, в которых происходит усреднение стоков по концентрации загрязнений, температуре и активной реакции (рН) за счет подачи воздуха.

Усреднители 6 представляют собой герметично закрытые шестикоридорные двухсекционный железобетонный резервуар. На каждой секции, состоящей из трех коридоров, установлен один распределительный лоток с шибером для распределения сточной жидкости. В усреднитель 6 подается воздух $P=0,06$ МПа из газодувной станции. Воздух проходит через аэрационные трубы и, поднимаясь к поверхности воды, перемешивает и обогащает сток кислородом. Общий расход воздуха на усреднение и окисление составит $10000 \text{ м}^3/\text{ч}$. Время усреднения 16 часов.

После усреднения стоки через водосливы переливаются в отводящую камеру усреднителя, откуда собираются в общий коллектор и направляются на смешение с хозяйственно бытовым стоком и реагентными добавками в смесители и далее на биологическую очистку.

Взвесь из отстойников и песколовок частично обезвоживается на шламонакопителях 3 и 5, осветленная вода откачивается на песколовки 2. После обезвоживания взвесь автотранспортом отправляется на участок дренирования иловых и шламовых вод расположенного на шламонакопителях.

Очистные сооружения модернизируются посредством включения узла изготовления ПСМ₁ и ПСМ₂ (рисунок 5.1 и 5.3) (Приложение И). Сооружена пилотная установка, включающая в себя:

1) сортировку – ЦСО поступает в пневмосепаратор ПО-0.1 производительностью $100 \text{ кг}/\text{ч}$, в котором происходит отделение растительных отходов от постороннего мусора ;

2) модификацию:

– кислотную в качестве аппарата предлагается шнековый дегидратор СО-Ш-350/3 (до $26,0 \text{ м}^3/\text{час}$). ЦСО подается в дозирующую емкость, откуда самотеком направляется в емкость для смешения с 1 % раствором серной кислоты (в случае нативных ЦСО промывка водой осуществляется), оснащенную электрической мешалкой, в соотношении 1:20; также проведены эксперименты по возврату использованного 1 % раствора H_2SO_4 на стадию модификации, при этом

требуется 10-20 % подпитки исходного раствора кислоты; потеря в массе образцов модификатов составила для ПОЗП 15 %, ПОЗЯ – 18 %, ПОЗО – 24 % (рисунок 5.1);

– термическую – ПОЗК засыпается в приемный бункер печи проходной барабанного типа ПП-01 (производительность до 120 кг/час, откуда посредством шнека, подается в жарочный барабан. Барабан расположен горизонтально, во время работы печи он вращается вокруг своей оси. Продукт, находящийся внутри, благодаря конструкции барабана перемешивается в процессе жарки/сушки и постепенно смещается к выходу (рисунок 5.3). Одновременно внутри барабана проходит поток горячего воздуха, в который попадает продукт при ссыпании с дополнительных лопастей, установленных внутри барабана. Термообработка происходит в барабане под воздействием горячего воздуха нагнетаемого через воздуховод вентилятором и непосредственным соприкосновением с корпусом барабана при температуре 150 ± 10 °С; потеря в массе образцов модификатов составила для ЦСО 28-35 %;

3) формовку – модифицированный ЦСО выгружается конвейером в контейнер для последующего заполнения кассет из металло-полиэтиленового каркаса для изготовления загрузки для очистки производственных СВ (рисунок 5.10).

В один коридор усреднителя помещались загрузочные блоки в виде 9 кассет размером $1,5 \times 1,5 \times 4,2$ м. Кассета представляет собой металло-полиэтиленовый каркас, заполненный ПСМ крупность 5 – 10 мм. Схема расположения предложена на рисунке 5.14.

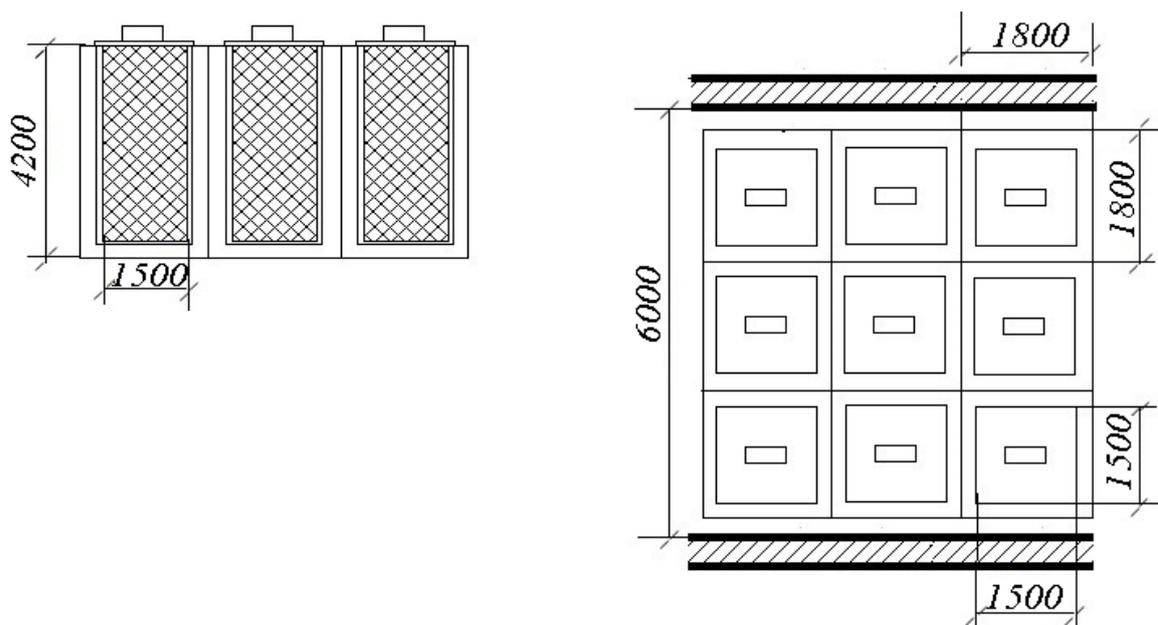


Рисунок 5.14 - Загрузочные блоки в виде кассет

В качестве СМ предлагается комбинация ПСМ – ПСМ₁:ПСМ₂:ПСМ₁ = 4:6:4, которая предназначена для удаления растворенных фракций нефтепродуктов, органических соединений, ИМ.

Замена использованного СМ производится грузоподъемным механизмом периодически через 7-10 дней, путем извлечения кассет из усреднителя. После замены адсорбционного материала и промывки кассеты производится ее повторная загрузка в усреднитель.

Так как предварительные эксперименты в лабораторных условиях показали, что наилучшие показатели очистки СВ ПАО «Нижнекамскнефтехим» получены для образцов ПСМ₁ и ПСМ₂, то согласно СНиП 2.04.03-85 [195] выполнен расчет блоков из СМ на основе ЦСО для внедрения в технологию на стадии механической очистки в конструкцию усреднителей с целью снижения нагрузки на биоценоз активного ила (таблица 5.9).

Для усовершенствования существующей технологии очистки производственных СВ на очистных сооружениях на стадии механической очистки в каждый коридор усреднителя б (производительностью – 205 м³/ч) разместили 9 кассет из металло-полиэтиленового каркаса размером 1,5×1,5×4,2 м, заполненные

фильтрующей загрузкой из комбинации $\text{ПСМ}_1:\text{ПСМ}_3:\text{ПСМ}_1 = 4:6:4$ (рисунок 5.15).

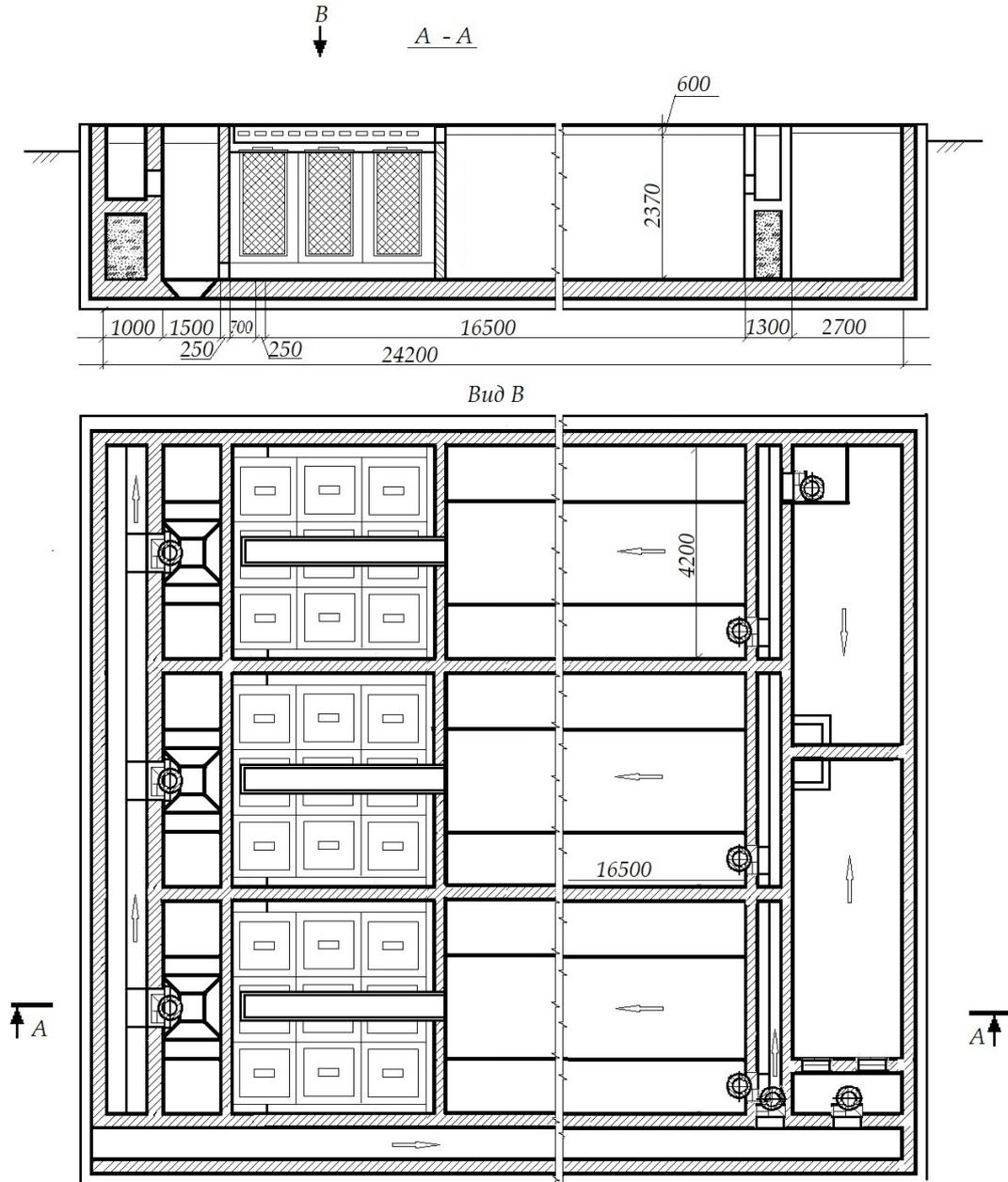


Рисунок 5.14 – Усреднитель с адсорбционно-фильтрующей загрузкой

Таблица 5.9 - Расчет параметров фильтров для предварительной очистки вод
 ПАО «Нижекамскнефтехим»

Параметр	Размерность	ПОЗП+ +H ₂ SO ₄	Т+П ОЗП	ПОЗП+ +H ₂ SO ₄	Т+П ОЗП	ПОЗП+ +H ₂ SO ₄	ТП ОЗ П	ПОЗП+ +H ₂ SO ₄	ТПО ЗП	ПОЗП+ +H ₂ SO ₄	ТП ОЗ П
q _w ²⁰ ₅	м ³ /ч	Fe _{общ}		Ni ²⁺		Cu ²⁺		Zn ²⁺		Нефтепродукты	
v	м/ч	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
H _{ads}	м	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
ρ _{каж}	г/м ³	270	202	270	202	270	202	270	202	270	202
ρ _{нас}	г/м ³	160	120	160	120	160	120	160	120	160	120
D	м	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
H _{слоя}	м	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
C _{исх}	мг/дм ³	3,136	3,136	0,033	0,033	0,061	0,061	0,062	0,062	0,332	0,332
C _{кон}	мг/ дм ³	2,688	2,464	0,0159	0,0225	0,00569	0,004	0,0001	0,0001	0,024	0,154
K	0,6-0,8	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
t	ч	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
A _{max}	Фрейн	6,74	2,51	0,05	0,05	0,12	0,12	0,12	0,12	13,99	5,61
A _{min}	Фрейн	5,25	2,14	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	5,35	1,98
F _{ads}	м ²	50,40	50,40	50,40	50,40	50,40	50,40	50,40	50,40	50,40	50,40
F ₁	м ²	6,30	6,30	6,30	6,30	6,30	6,30	6,30	6,30	6,30	6,30
N _{алс}	шт	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
D _{max}	кг/м ³	0,056	0,314	0,980	0,365	13,955	26,27 5	5128,902	5128,9 02	0,058	0,09
D _{min}	кг/м ³	0,077	0,382	0,491	0,301	0,656	0,678	0,718	0,718	0,031	0,045
H ₁	м	0,02	0,17	0,39	0,19	5,58	14,01	2051,56	2735,4 1	0,02	0,05
H _{2оп}	м	0,03	0,20	0,20	0,16	0,26	0,36	0,29	0,38	0,01	0,02
H ₃	м	0,02	0,17	0,39	0,19	5,58	14,01	2051,56	2735,4 1	0,02	0,05
H _{tot}	м	0,07	0,54	0,98	0,55	11,43	28,39	4103,41	5471,2 1	0,06	0,12
e		0,80	0,87	0,82	0,87	0,82	0,87	0,82	0,87	0,82	0,87
t _{1ads}	ч	8,31	101,48	175,89	158,61	440,43	752,5 7	2702,69	3798,3 7	44,59	244,6 3
t _{2ads}	ч	2,51	40,82	170,26	89,26	3177,57	8408, 37	1172802,4 2	16482 62,86	279,26	245,2 5
W _{ads}	м ³	7,42	7,42	7,42	7,42	7,42	7,42	7,42	7,42	7,42	7,42
P _{ads}	т	1,335	0,890	1,187	0,890	1,187	0,890	1,187	0,890	1,187	0,890
Z _{ads}	т/ч	4,264	0,174	0,056	0,080	0,003	0,000 847	0,000008	0,0000 04	0,034	0,029
Doza	г/дм ³	0,02115	0,0008 7	0,00028	0,0004 0	0,00001	0,000 004	0,0000000	0,0000 000	0,00017	0,000 14

Результаты проведенных испытаний (Приложение Д) по предварительной очистке производственных СВ ПАО «Нижекамскнефтехим» адсорбционно-фильтрующей загрузкой на основе ЦСО представлены в таблице 5.10.

Расчет себестоимости очистки 1 м³ СВ произведен по результатам испытаний фильтрующей загрузки «ПСМ₁/ПСМ₂» по очистке СВ на ПАО «Нижнекамскнефтехим».

Таблица 5.10 – Результаты очистки химически загрязненных сточных вод ПАО «Нижнекамскнефтехим» СМ фильтрующей загрузкой из ПСМ₁/ПСМ₂

ЗВ	Размерность	СВ	ПСМ ₁	ПСМ ₂
Fe _{общ}	мг/дм ³	3,1	0,91	0,55
ВВ	мг/дм ³	76,0	56,0	49,0
Al ³⁺	мг/дм ³	0,53	0,44	0,20
SO ₄ ²⁻	мг/дм ³	666	509	598
PO ₄ ³⁻	мг/дм ³	0,82	0,25	0,45
S ²⁻	мг/дм ³	0,003	0,002	0,002
Cu ²⁺	мг/дм ³	0,052	0,0041	0,0025
Zn ²⁺	мг/дм ³	0,059	0,03	0,016
Cl ⁻	мг/дм ³	346	324	334
НП	мг/дм ³	1,1	0,038	0,009

В таблице 5.11 представлены результаты расчетов [200] себестоимости очистки сточных вод ПАО «Нижнекамскнефтехим» от ЗВ на адсорбционных фильтрах с загрузкой ПСМ₁/ПСМ₂.

Таблица 5.11 – Себестоимость очистки сточных вод ПАО «Нижнекамскнефтехим» от ЗВ на адсорбционных фильтрах с загрузкой ПСМ

Три смены по 8 часов	Размерность	ПСМ ₁ /ПСМ ₂
Расход СВ	м ³ /ч	6000,00
С исх	г/м ³	0,66
С кон	г/м ³	0,02
Дсе	г/кг	97,14
Объем	м ³	14,40
Насыпная плотность	кг/м ³	137,14
Масса	кг	1974,86
Время	ч	265,98
Годовой расход	кг	400377,51
Цена	руб/кг	189,5
Затраты	руб	68624704,61
Удельный расход	кг/м ³	0,01
Удельные затраты	руб/м ³	1,31

Положительные качества предлагаемого устройства позволяют решить поставленную задачу, что предопределяет его широкое использование для очистки СВ на стадии механической очистки с целью снижения нагрузки на биологические очистные сооружения или сброса в канализацию на предприятиях, кроме того, отмечено снижение запаха с 5 баллов до 2. Увеличение значения ХПК не влияет на токсичность СВ, способствуя снижению данного параметра за счет перехода в водную фазу биологически активных веществ из адсорбционных материалов, которые благоприятно влияют на ход протекания последующей биологической очистки (Приложение Е).

Проведенные расчеты показали, что размера вреда, причиненный водному объекту сбросом сточных вод ПАО «Нижнекамскнефтехим» по данным на 2020 год, составит 83500 тыс. руб [199].

5.4.2.2. Выбор технических решений для реализации локальной схемы очистки вод на ООО «Гальванические покрытия»

Проведены промышленные испытания по ПСМ₁ в качестве загрузки для очистки СВ предприятия ООО «Гальванические покрытия» (г. Чистополь, Республика Татарстан).

При проведении промышленных испытаний предложено и внедрение технологии производства ПСМ₁ и замена смесителей на адсорберы с кипящим слоем (рисунок 5.16).

При этом эффективность очистки СВ составила для ионов Zn^{2+} 99,2%; Ni^{2+} 93,4 %; Cu^{2+} 26,4 %; Fe^{3+} 77,6 %.

По результатам испытаний себестоимость очистки 1 м³ СВ на ООО «Гальванические покрытия» (таблица 5.12) составила 60,32 руб.

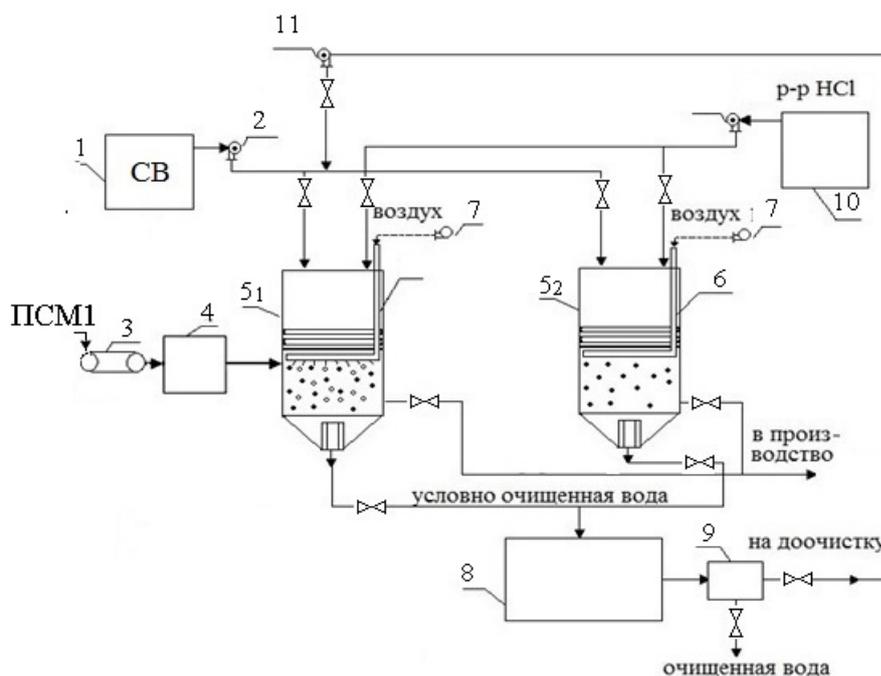


Рисунок 5.16 – Схема очистки вод ООО «Гальванические покрытия»:
 1 – сборная емкость, 2, 11 – насосы, 3 – ленточный транспортер, 4 – емкость,
 5₁ - адсорбер; 5₂ – десорбер; 6 – барботирующие устройства; 7 – вентиляторы,
 8 – приемная емкость; 9, 10 – емкости

Таблица 5.12 – Себестоимость очистки сточных вод ООО «Гальванические по-
 крытия» от ЗВ [241-243]

ООО «Гальванические покрытия»	Размерность	ПСМ1
Расход СВ	м ³ /ч	10,00
С _{исх}	г/м ³	1,6
С _{кон}	г/м ³	0,358
ДСЕ	г/кг	6,74
Объем	м ³	14,40
Насыпная плотность	кг/м ³	160,00
Масса	кг	10,00
Время защитного действия	ч	1,00
Годовой расход	кг	350 400,00
Цена	руб/кг	216,35
Затраты на ЦСО	руб	52 840 320,00
Удельный расход ЦСО	кг/м ³	4,00
Удельные затраты на 1 м ³ очищаемой воды	руб/м ³	60,32

Таким образом, даны рекомендации по применению ПОЗО+ H_2SO_4 для очистки вод от ИМ на ООО «Гальванические покрытия», что будет способствовать снижению концентрации загрязняющих веществ, при этом решается проблема утилизации гальваношлама (акт в Приложении Ж). В результате размера вреда, причиненный водному объекту сбросом сточных вод ООО «Гальванические покрытия» по данным 2020 г., составит 5387,292 тыс. руб [231].

5.4.2.3. Выбор технических решений для реализации очистки ливневых сточных вод АО «КМПО» - ЗМЗ

На АО «КМПО» - ЗМЗ (г. Зеленодольск, Республика Татарстан) ливневые СВ сбрасываются на рельеф местности (акт в Приложении И).

Размеры фильтров (рисунок 5.17), их число, доза загрузки представлены в таблице 5.13 [195].

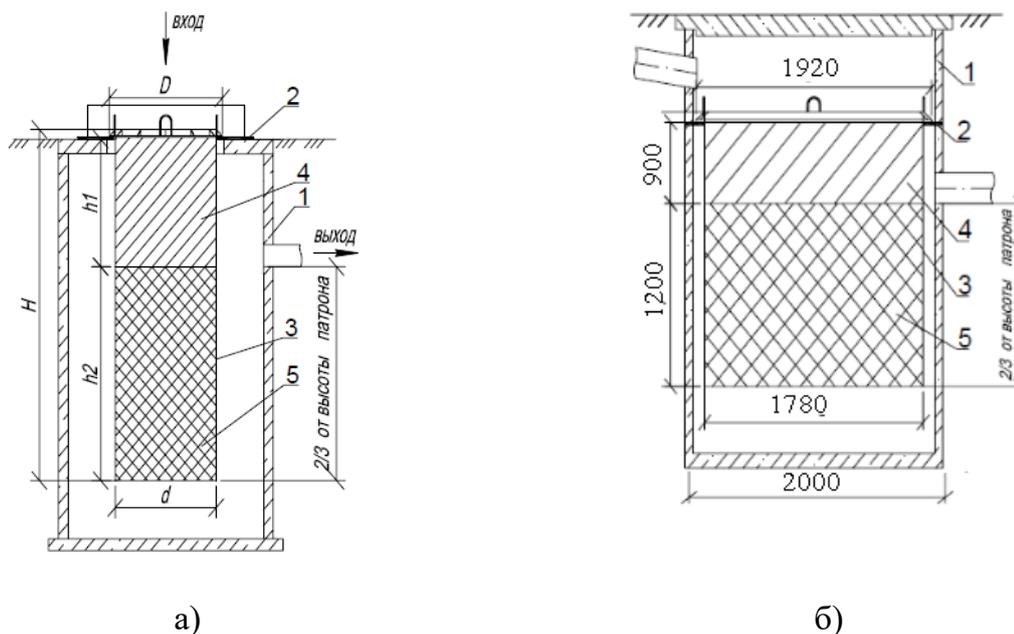


Рисунок 5.17 – Фильтр: 1 – колодец; 2 – кольцо; 3 – патрон; 4 – синтетическое волокно; 5 – ПСМ из СЛО

Результаты очистки ливневых сточных вод филиала АО «КМПО» - ЗМЗ через фильтрующий патрон приведены в Приложении И.

Расчет себестоимости очистки 1 м³ СВ произведено по результатам испытаний «ПСМ» с учетом работы фильтрующего патрона при очистке СВ на АО «КМПО»-ЗМЗ (г. Зеленодольск) представлен в таблице 5.14.

Таблица 5.13 - Расчет параметров фильтров для предварительной очистки вод ОАО КМПО-ЗМЗ (г. Зеленодольск)

Параметр	Размерность	Fe _{общ}	Нефтепродукты
q _w	м ³ /ч	16,72	16,72
v	м/ч	4	4
H _{ads}	м	1,2	1,2
ρ _{каж}	г/м ³	445	445
ρ _{нас}	г/м ³	264	264
D	м	1,78	1,78
H _{слоя}	м	0,9	0,9
C _{исх}	мг/дм ³	0,145	0,05
C _{кон}	мг/ дм ³	0,0087	0,0001
K	0,6-0,8	0,7	0,7
t	ч	24	24
A _{max}	Фрейн	0,0329	0,0477
A _{min}	Фрейн	0,0022	0,0006
F _{ads}	м ²	4,18	4,18
F ₁	м ²	2,49	2,49
N _{адс}	шт	2	2
D _{max}	кг/м ³	61,127	81,780
D _{min}	кг/м ³	5,913	1,495
H ₁	м	22,23	29,74
H _{2ор}	м	2,15	0,54
H ₃	м	22,23	29,74
H _{tot}	м	46,61	60,02
e		0,71	0,71
t _{1ads}	ч	117,88	20,43
t _{2ads}	ч	1253,99	7022,44
w _{ads}	м ³	2,985	2,985
P _{ads}	т	0,788	0,788
Z _{ads}	кг/ч	0,00106	0,00019
Doza	г/дм ³	0,00006	0,00001

Таблица 5.14 – Себестоимость очистки сточных вод АО «КМПО»-ЗМЗ (г. Зеленодольск) от ЗВ на адсорбционных фильтрах с загрузкой ПСМ [200]

Три смены по 8 часов	Размерность	СЛО
Расход СВ	м ³ /ч	16,72
С исх	г/м ³	0,15
С кон	г/м ³	0,05
Дсе	г/кг	4,26
Объем	м ³	2,24
Насыпная плотность	кг/м ³	80,00
Масса	кг	179,20
Время	ч	8 035,71
Годовой расход	кг	1 569 792,00
Себестоимость	руб/кг	218,7
Затраты	руб	8 622 867,46
Удельный расход	кг/м ³	10,72
Удельные затраты	руб/м ³	58,87

Таким образом, даны рекомендации по внедрению локальной стадии очистки ливневых СВ филиала АО «КМПО»-ЗМЗ. Проведенные расчеты показали, что размера вреда, причиненный водному объекту сбросом сточных вод АО «КМПО»-ЗМЗ (г. Зеленодольск) по данным 2016 г., составит $У = 267728,59$ тыс. руб. [199].

5.4.2.4. Выбор технических решений для реализации очистки сточных вод ООО НПП «ЭкоЭнергоМаш»

На предприятии ООО НПП «Экоэнергомаш» (г. Казань, Республика Татарстан) проведены испытания по очистке вод на установке (рисунок 5.18) от растворенных НП (исходной концентрацией 6,00 мг/дм³) путем замены АУ на комбинированную загрузку из термически- (ТПОЗО) и кислото- (ПОЗО+H₂SO₄) обработанных ПОЗО, взятых в соотношении ТПОЗО : ПОЗО+ H₂SO₄ : ТПОЗО = 2:3:2. Остаточная концентрация НП в очищенной воде составила 0,02 мг/дм³.

Проведен расчет необходимого количества фильтрующей загрузки из ПСМ₁/ПСМ₂. Полученные результаты представлены в таблице 5.15.

Расчет себестоимости очистки 1 м³ СВ произведено по результатам испытаний «ПСМ» с учетом работы фильтрующего патрона при очистке СВ на НПП «ЭкоЭнергоМаш» представлен в таблице 5.16.

Таблица 5.15 - Расчет параметров установки для предварительной очистки вод
ООО НПП «ЭкоЭнергоМаш»

Параметр	Размерность	ПСМ ₁	ПСМ ₂
q _w	м ³ /ч	20	20
v	м/ч	4	4
H _{ads}	м	4,2	4,2
ρ _{каж}	г/м ³	270	202
ρ _{нас}	г/м ³	160	120
D	м	1,5	1,5
H _{слоя}	м	4,2	4,2
C _{исх}	мг/дм ³	0,6	0,6
C _{кон}	мг/ дм ³	0,02	0,02
K	0,6-0,8	0,7	0,7
t	ч	16	16
A _{max}	Фрейн	17,37	12,49
A _{min}	Фрейн	5,00	0,13
F _{ads}	м ²	5,00	5,00
F ₁	м ²	6,30	6,30
N _{алс}	шт	2	2
D _{max}	кг/м ³	0,116	4,626
D _{min}	кг/м ³	0,048	0,066
H ₁	м	0,05	2,47
H _{2op}	м	0,02	0,04
H ₃	м	0,05	2,47
H _{tot}	м	0,11	4,97
e		0,82	0,87
t _{1ads}	ч	25,96	752,8753
t _{2ads}	ч	386,27	15586,96
w _{ads}	м ³	7,41825	7,41825
P _{ads}	т	1,187	0,890
z _{ads}	кг/ч	0,006	0,000114
Doza	г/дм ³	0,00031	5,71E-06

Таблица 5.16 – Себестоимость очистки сточных вод ООО НПП «Экоэнергомаш» от ЗВ на адсорбционных фильтрах с загрузкой ПСМ

Три смены по 8 часов	Размерность	Значения
Расход СВ	м ³ /ч	20,00
С исх	г/м ³	0,6
С кон	г/м ³	0,02
Дсе	г/кг	100
Объем	м ³	3,76
Насыпная плотность	кг/м ³	264,00
Масса	кг	993,17
Время	ч	16 552,80
Годовой расход	кг	1 051,20
Цена	руб/кг	243,84
Затраты	руб	265 322,88
Удельный расход	кг/м ³	0,01
Удельные затраты	руб/м ³	1,51

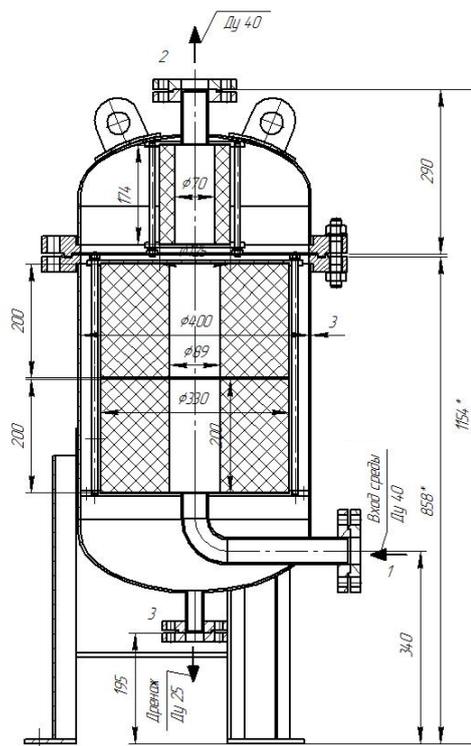


Рисунок 5.18 – Установка для очистки нефтесодержащих вод ООО НПП «Экоэнергомаш»

Представленные образцы ТПОЗО и ПОЗО+ H_2SO_4 показали высокую эффективность очистки вод от нефтепродуктов и могут быть рекомендованы для применения на предприятии ООО НПП «Экоэнергомаш» (акт в Приложении К).

Проведенные расчеты показали, что размера вреда, причиненный водному объекту сбросом сточных вод ООО НПП «Экоэнергомаш» по данным на 2021 г., составит $У=21,6$ тыс. руб. [197] (Приложение А.2). В результате предложенных технических решений превышения по значению $ПДК_{нефти}=0,1$ мг/дм³ не происходит. Следовательно, вред от сброса сточных вод ООО НПП «Экоэнергомаш» водному объекту не причинен.

5.5. Эколого-экономическая оценка технических решений по утилизации целлюлозосодержащих отходов и применения полифункциональных сорбционных материалов для очистки природных и сточных вод

Произведена эколого-экономическая оценка технических решений по утилизации ЦСО и применения ПСМ для очистки природных и сточных вод. Для расчетов выбраны свободные рыночные цены технологического оборудования, учтены затраты на транспортировку, заготовительные расходы, на монтаж и утилизацию ПСМ.

5.5.1. Эколого-экономическая оценка технических решений по утилизации целлюлозосодержащих отходов и применения полифункциональных сорбционных материалов для ликвидации разливов нефти

На основании предложенных технологических схем произведена эколого-экономическая оценка технических решений по утилизации ЦСО с целью производства матов/бонов/патронов для локализации и ликвидации разливов нефти на водных объектах.

В качестве изделий из ПСМ предлагаются следующие конструкции (рисунок 5.19):

а) для ликвидации разливов нефти – маты массой ПСМ 1 кг в качестве оболочки предлагается полимерная сетка (ячейка 2×2 мм);

б) для локализации разливов нефти боны, в конструкцию которых входит плавучий элемент – балласт (так как плавучесть ПСМ в течение трех суток 50-75 %), а сам ПСМ помещается в заменяемые карманы в виде патронов также упакованных в полимерную сетку (рисунок 5.20).

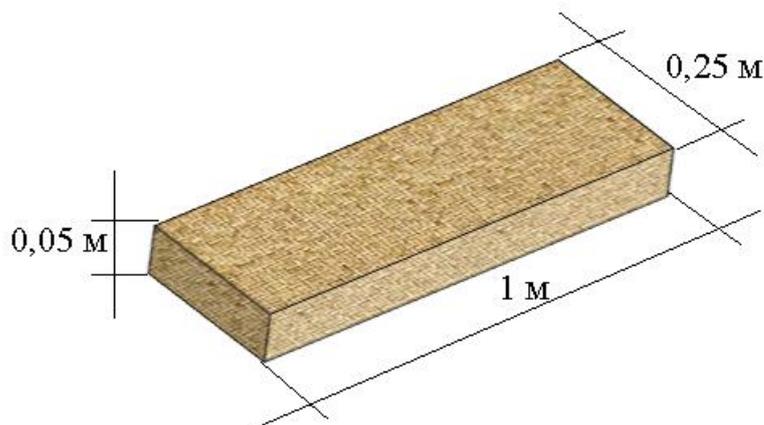


Рисунок 5.19 – Конструкция мата

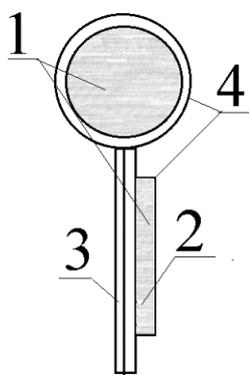


Рисунок 5.20 – Конструкция боны: 1 – ПСМ, 2 – крепление для патрона, 3 – балласт, 4 – полимерная сетка

К основным показателям изготовления изделий из ПСМ относятся капитальные затраты на оборудование и по участку, затраты на основные материалы, электроэнергию, заработную плату работникам, на основании которых рассчитывается полная себестоимость продукции. Расчеты проводились по методике на производительность 700 т/год [200].

В таблице 5.17 представлен расчет капитальных затрат на производство бонов/матов из ПСМ.

Таблица 5.17 – Капитальные затраты на оборудование и капитальные затраты по участку бонов и матов из ПСМ

Наименование оборудования	Кол-во, шт.	Цена , руб.	Стоимость , руб.	Транспортно-заготовительные расходы, 4 %	Затраты на монтаж, 10 %	Всего
Пневмосепаратор	1	154 000,00	154 000,00	6 160,00	15 400,00	175 560,00
Питатель ленточный	2	62 746,00	125 492,00	40 000,00	100 000,00	265 492,00
Сушилка	1	1154000	1 154 000,00	46 160,00	115 400,00	1 315 560,00
Шнековый дегидратор	1	940 000	940 000,00	37 600,00	94 000,00	1 071 600,00
Станок для фасовки	1	636 000,00	636 000,00	25 440,00	63 600,00	725 040,00
Емкость для дозирования	1	17 000,00	17 000,00	680,00	1 700,00	19 380,00
Установка с пульсирующим горением	1	1 000 000	1 000 000,00	40 000,00	100 000,00	1 140 000,00
Итого						4 712 632,00
Амортизация						53 252 741,60
Годовая амортизация						76 075,35
Капитальные затраты по участку						5 325 274,16
Стоимость оборудования						4 712 632,00
Стоимость дорогостоящего и долгослужащего инструмента, 10%						471 263,20
Стоимость производственного и хозяйственного инвентаря, 3 %						141 378,96

В таблице 5.18 представлены затраты на материалы, необходимые для изготовления ПСМ.

В качестве исходного сырья используется ЦСО, который перед применением необходимо очистить от механических и биологических примесей путем сортировки и промывки технической водой на шнековом дегидраторе, с последующим высушиванием при температуре 100 ± 5 °С и формовкой в изделия.

Таблица 5.18 – Затраты на материалы, необходимые для изготовления бонов/матов из ПСМ

Материал	Норма расхода, т	Цена, руб/т	Затраты, руб	Материал	Норма расхода, т
Техническая вода	19,43	2 600,00	53 043,90	55 696,10	108 740,00
ЦСО	1,20	100,00	126,00	132,30	258,30
Сетка полимерная (2x2 мм), м ²	400,00	84,00	35 280,00	37 044,00	72 324,00
Итого на 1 т					181 322,30

Расчет фонда заработной платы представлен в таблице 5.19.

Таблица 5.19 – Расчет фонда заработной платы

Должность	Численность	Разряд	Рабочее время, ч	Заработная плата по тарифу, руб\ч	Годовой фонд заработной платы, руб
Оператор установки	3	3	10	127	457200
Электрик	1	3	10	129	154800
Итого					612000

Годовая электроэнергия, затраченная на производство 1 т ПСМ (табл. 5.20).

Таблица 5.20 – Годовая электроэнергия, затраченная на производство 1 т ПСМ

Оборудование	Продолжительность работы, ч	Мощность, кВт	Энергопотребление, кВт/ч	Затраты на электроэнергию, руб
Вентилятор	10,00	1,50	15,00	57,00
Мотор-редуктор	10,00	0,85	8,50	32,30
Сушка	10,00	3,00	30,00	114,00
Ленточный питатель	20,00	0,50	10,00	38,00
Шнековый дегидратор	10,00	4,00	40,00	152,00
Станок для фасовки	20,00	2,20	44,00	167,20
Установка пульсирующего горения	10,00	100,00	1 000,00	3 800,00
Итого (1 т)				4 303,50

Показатель полной себестоимости матов/бонов из ПСМ представлен в таблице 5.21.

Таблица 5.21 – Себестоимость бонов/матов из ПСМ (сумма на 1 т, руб)

Материальные затраты	181 322,30
Электроэнергия	4 303,50
Заработная плата рабочих	874,29
Амортизационные отчисления	75 762,50
Налоги с фонда оплаты труда (34 % от заработной платы)	297,26
Расходы на обслуживание и ремонт оборудования (1 % от стоимости оборудования)	46,93
Лабораторные расходы (50 % от заработной платы)	437,14
Расходы на охрану труда (15 % от заработной платы)	131,14
Полная себестоимость	263 175,05

Таким образом, по разработанной технологии производства ПСМ, себестоимость 1 т сорбционного материала составляет 236175,05 рублей, в то время как средняя рыночная цена 1 т селикагеля составляет 2500000 рублей.

Аналогичные расчеты полной себестоимости бонов/матов из ПСМ₁ (ЦСО+ H₂SO₄) представлены в таблицах 5.22-5.24. Перечень оборудования совпадает с предложенной технологической схемой на рисунке 5.1.

Таблица 5.22 – Капитальные затраты на оборудование и по участку по изготовлению бонов/матов из ПСМ₁

Наименование оборудования	Кол-во, шт.	Цена , руб.	Всего с учетом затрат, руб
Пневмосепаратор	1	154 000,00	175 560,00
Питатель ленточный	2	62 746,00	265 492,00
Сушилка	1	1154000	1 315 560,00
Шнековый дегидратор	1	940 000	1 071 600,00
Станок для фасовки	1	636 000,00	725 040,00
Емкость для дозирования	1	17 000,00	19 380,00
Установка с пульсирующим горением	1	1000000	1 140 000,00
Итого			4 712 632,00
Амортизация			53 252 741,60
Годовая амортизация			76 075,35
Капитальные затраты по участку			
Стоимость оборудования			4 712 632,00
Стоимость дорогостоящего и долгослужашего инструмента, 10%			471 263,20
Стоимость производственного и хозяйственного инвентаря, 3 %			141 378,96
Итого			5 325 274,16

В качестве исходного сырья используется сортированный от механических примесей ЦСО и модифицированный 1 % раствором H₂SO₄, который готовится в емкости путем разбавления 35 % раствора H₂SO₄ технической водой, на шнековом дегидраторе, с последующим высушиванием при температуре 100±5 °С и формовкой в изделия.

Таблица 5.23 – Затраты на материалы, необходимые для изготовления бонов/матов из ПСМ₁

Материал	Норма расхода, т	Цена, руб/т	Затраты, руб
35 % раствор H ₂ SO ₄ техн	0,57	12 752,00	15 645,75
Техническая вода	19,43	2 600,00	103 561,90
ЦСО	1,20	100,00	246,00
Сетка полимерная (2x2 мм), м ²	400,00	84,00	68 880,00
Итого на 1 т			196 968,04

Расчет фонда заработной платы составил 612000 руб.

Таблица 5.24 – Затраты на электроэнергию для изготовления бонов/матов из ПСМ₁

Оборудование	Продолжительность работы, ч	Мощность, кВт	Энергопотребление, кВт/ч	Затраты на электроэнергию, руб
Вентилятор	10,00	1,50	15,00	57,00
Мотор-редуктор	10,00	0,85	8,50	32,30
Сушка	10,00	3,00	30,00	114,00
Ленточный питатель	20,00	0,50	10,00	38,00
Шнековый дегидратор	10,00	4,00	40,00	152,00
Станок для фасовки	20,00	2,20	44,00	167,20
Установка пульсирующего горения	10,00	100,00	1 000,00	3 800,00
Итого (1 т)				4 303,50

Таким образом, себестоимость 1 т изделия из ПСМ₁ составляет 279 133,84 руб.

Аналогичные расчеты полной себестоимости бонов/матов из ПСМ₂ представлены в таблицах 5.25—5.27. Перечень оборудования совпадает с предложенной технологической схемой на рисунке 5.2.

Таблица 5.25 – Капитальные затраты на оборудование и по участку для изготовления бонов/матов из ПСМ₂

Наименование оборудования	Кол-во, шт.	Цена , руб.	Всего с учетом всех затрат, руб
Пневмосепаратор	1	154 000,00	175 560,00
Питатель ленточный	2	62 746,00	265 492,00
Высокочастотный плазменный генератор	1	1200000	1 368 000,00
Станок для фасовки	1	636 000,00	725 040,00
Установка с пульсирующим горением	1	1000000	1 140 000,00
Итого			3 674 092,00
Амортизация			41 517 239,60
Годовая амортизация			59 310,34
Капитальные затраты по участку			4 151 723,96

В качестве исходного сырья используется сортированный от механических примесей ЦСО с последующей обработкой в ВЧЕН плазменной установке и формовкой в изделия.

Таблица 5.26– Затраты на материалы, необходимые для изготовления бонов/матов из ПСМ₂

Материал	Норма расхода, т	Цена, руб/т	Затраты, руб	Материал	Норма расхода, т
ЦСО	1,10	100,00	115,50		236,78
Сетка полимерная (2x2 мм), м ²	400,00	84,00	35 280,00	37 044,00	72 324,00
Итого на 1 т					72 560,78

Расчет фонда заработной платы составил 735360 руб.

Таблица 5.27 – Затраты на электроэнергию для изготовления бонов/матов из ПСМ₂

Оборудование	Продолжительность работы, ч	Мощность, кВт	Энергопотребление, кВт/ч	Затраты на электроэнергию, руб
Вентилятор	20,00	1,50	30,00	114,00
Мотор-редуктор	20,00	0,85	17,00	64,60
Установка пульсирующего горения	20,00	100,00	2 000,00	7 600,00
Ленточный питатель	20,00	0,50	10,00	38,00
Плазменная обработка	20,00	5,00	100,00	380,00
Станок для фасовки	20,00	2,20	44,00	167,20
Итого (1 т)				8 249,80

Таким образом, себестоимость 1 т изделия бонов/матов из ПСМ₂ составляет 152 352,38 руб.

Аналогичные расчеты полной себестоимости бонов/матов из ПСМ₃ представлены в таблицах 5.28-5.30. Перечень оборудования совпадает с предложенной технологической схемой на рисунке 5.3.

Таблица 5.28 – Капитальные затраты на оборудование и по участку для изготовления бонов/матов из ПСМ₃

Наименование оборудования	Кол-во, шт.	Цена, руб.	Всего с учетом всех затрат, руб
Пневмосепаратор ПО-0.1, 100 кг/час	1	154 000,00	175 560,00
Питатель ленточный КМ ПЛ-500 Б	2	62 746,00	265 492,00
Печь проходная барабанного типа ПП-01	1	120 000,00	136 800,00
Станок для фасовки	1	636 000,00	725 040,00
Установка с пульсирующим горением	1	1 000 000	1 140 000,00
Итого			2 442 892,00
Амортизация			27 604 679,60
Годовая амортизация			39 435,26
Капитальные затраты по участку			2 760 467,96

В качестве исходного сырья используется сортированный от механических примесей ЦСО с последующей обработкой в печи барабанного типа при температуре 150 ± 10 °С и формовкой в изделия.

Таблица 5.29 – Затраты на материалы, необходимые для изготовления бонов/матов из ПСМ₃

Материал	Норма расхода, т	Цена, руб/т	Затраты, руб	Материал	Норма расхода, т
ЦСО	1,30	100,00	136,50	143,33	279,83
Сетка полимерная (2x2 мм), м ²	400,00	84,00	35 280,00	37 044,00	72 324,00
Итого на 1 т					72 603,83

Расчет фонда заработной платы составил 611520 руб.

Таблица 5.30– Затраты на электроэнергию для изготовления бонов/матов из ПСМ₃

Оборудование	Продолжительность работы, ч	Мощность, кВт	Энергопотребление, кВт/ч	Затраты на электроэнергию, руб
Вентилятор	20,00	1,50	30,00	114,00
Мотор-редуктор	20,00	0,85	17,00	64,60
Установка пульсирующего горения	20,00	100,00	2 000,00	7 600,00
Ленточный питатель	20,00	0,50	10,00	38,00
Термическая обработка	20,00	5,00	100,00	380,00
Станок для фасовки	20,00	2,20	44,00	167,20
Итого (1 т)				8 249,80

Таким образом, себестоимость 1 т изделия из ПСМ₃ составляет 122 051,77 руб.

Сравнение оптовой отпускной цены изделий из ПСМ (таблица 5.31) показало экономическую эффективность использования ЦСО в качестве бонов/матов, так как его стоимость значительно ниже, чем у аналогов, представленных на рынке.

Таблица 5.31 – Оптовая отпускная цена бонов/матов из ПСМ (руб/т)

Торговое название СМ	Основа	Цена, руб/кг
«Лессорб»	Сфагновый мох и торф верховых болот	169,00
Spill-Sorb	Канадский сфагновый торфяной мох	576,00
«Гумопром»	Низинный торф	490,00
«Целлесорб»	Композитные материалы, изготовленных из отходов АПК	470,00
«Акант-Мезо»	Карбонизированный уголь	150,00
«Пит-сорб»	Торф	300,00
«Элькосорб»	С/х отходы и орг.природные вещества	400,00
ПСМ	ЦСО	270,00
ПСМ ₁	Кислотомодифицированные ЦСО	280,00
ПСМ ₂	Плазмомодифицированные ЦСО	155,00
ПСМ ₃	Термомодифицированные ЦСО	125,00
ПСМ ₁ / ПСМ ₃		295,00

5.5.2. Эколого-экономическая оценка технических решений по утилизации целлюлозосодержащих отходов и применения полифункциональных сорбционных материалов для очистки сточных вод

На основании предложенных технологических схем производства (рис. 5.1-5.3) и применения различных фильтрующих загрузок из ПСМ (рис. 5.10, 5.12-5.15) произведена эколого-экономическая оценка технических решений по внедрению установок по утилизации ЦСО и применения ПСМ для очистки сточных вод ПАО «Нижекамскнефтехим», ПАО «Гальванические покрытия», АО «КМПО» - ЗМЗ» и ООО НПП «Экоэнергомаш».

К основным показателям изготовления фильтрующих загрузок из ПСМ относятся капитальные затраты на оборудование и по участку, затраты на основные материалы, электроэнергию, заработную плату работникам, на основании которых рассчитывается полная себестоимость продукции.

Расчеты по внедрению предлагаемой технологии ПАО «Нижекамскнефтехим» на проводились по методике [155] на производительность 700 т ПСМ/год (таблицы 5.31-5.33).

Расчет капитальных затрат на оборудование (таблица 5.31) производился исходя из технологической схемы производства ПСМ₁ и ПСМ₃, представленной на рисунке 5.21.

Кроме того, в конструкции усреднителей учтены загрузочные блоки в виде 9 кассет размером 1,5×1,5×4,2 м из металло-полиэтиленового каркаса, установка для загрузки и выгрузки ПСМ.

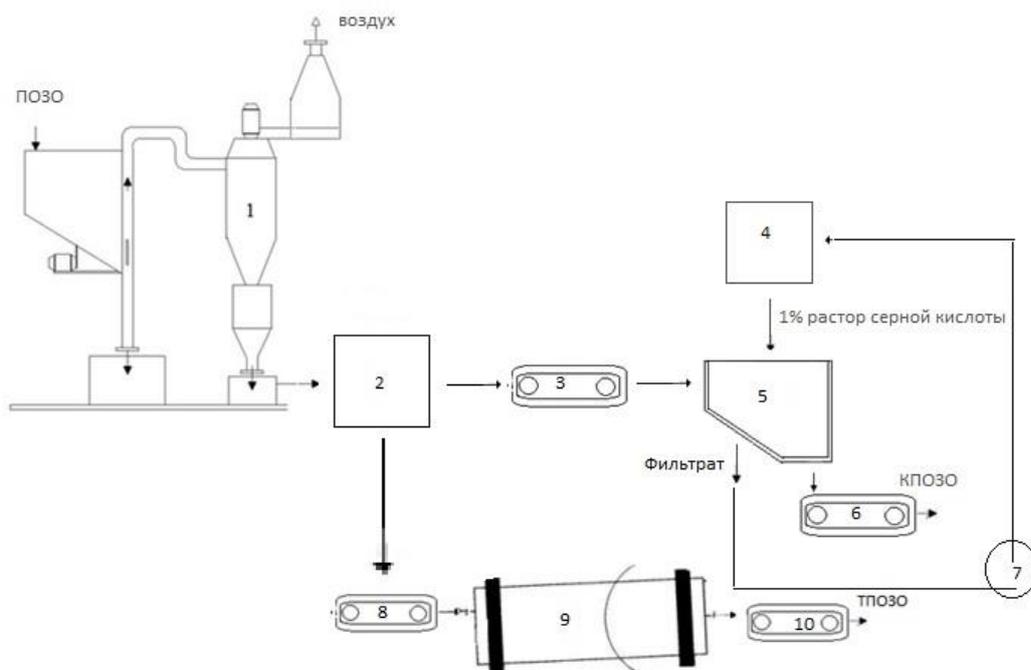


Рисунок 5.21 – Технологическая схема производства фильтрующей загрузки из ПСМ₁ и ПСМ₃: 1 – пневмосепаратор, 2 – камера хранения очищенного ПОЗО; 3, 6, 8, 10 – ленточный конвейер, 4 – емкость для раствора серной кислоты, 5 – шнековый дегидратор, 7 – центробежный насос, 9 – барабанная печь

В качестве исходного сырья используется сортированный от механических примесей ЦСО, модифицированный 1 % раствором H_2SO_4 , который готовится в емкости путем разбавления 35 % раствора H_2SO_4 технической водой, на шнековом дегидраторе, с последующим высушиванием при температуре 100 ± 5 °С, и тремически обработанный в печи барабанного типа при температуре 150 ± 10 °С с последующей формовкой в изделия (таблица 5.32).

Таблица 5.31 – Капитальные затраты на оборудование и по участку производства фильтрующей загрузки из ПСМ₁ и ПСМ₃

Наименование оборудования	Количество шт.	Цена оборудования, руб.	Всего с учетом всех затрат, руб
Пневмосепаратор ПО-0.1, 100 кг/час	1	154 000,00	175 560,00
Сушильный барабан	1	1 154 000	1 315 560,00
Питатель ленточный КМ ПЛ-500 Б	3	62 746,00	328 238,00
Печь проходная барабанного типа ПП-01	1	120 000,00	136 800,00
Дренажный колодец d800 h1200 в сборе	9	15 000,00	270 600,00
Тельфер цепной стационарный OXLIFT HHBD 0,5т / 6м	2	37 800,00	152 712,00
Установка с пульсирующим горением	1	1 000 000	1 140 000,00
Итого			3 332 830,00
Амортизация			37 660 979,00
Годовая амортизация			53 801,40
Капитальные затраты по участку			3 766 097,90

Таблица 5.32 – Затраты на материалы, необходимые для производства фильтрующей загрузки из ПСМ₁ и ПСМ₃

Материал	Норма расхода, т	Цена, руб/т	Затраты, руб	Материал	Норма расхода, т
35 % раствор H ₂ SO ₄ техн	0,57	12 752,00	7 268,64	7 632,07	14 900,71
Техническая вода	19,43	2 600,00	50 518,00	53 043,90	103 561,90
ЦСО	1,50	100,00	150,00	157,50	307,50
Итого на 1 т					118 770,11

Расчет фонда заработной платы составил 612 000 рублей.

Таблица 5.33 – Затраты на электроэнергию для производства фильтрующей загрузки из ПСМ₁ и ПСМ₃

Оборудование	Продолжительность работы, ч	Мощность, кВт	Энергопотребление, кВт/ч	Затраты на электроэнергию, руб
Вентилятор	10,00	1,50	15,00	57,00
Мотор-редуктор	10,00	0,85	8,50	32,30
Сушильный барбан	10,00	3,00	30,00	11400,00
Ленточный питатель	10,00	0,50	5,00	19,00
Шнековый дегидратор	10,00	4,00	40,00	152,00
Термическая обработка	20,00	5,00	100,00	380,00
Тельфер	6,00	0,75	4,50	17,10
Установка с пульсирующим горением	10,00	100,00	1000,00	3800,00
Итого (1 т)				4 482,10

Таким образом, себестоимость 1 т фильтрующей загрузки из ПСМ₁ и ПСМ₃ составляет 189 492,64 руб.

Аналогичные расчеты по реализации технологической схемы очистки сточных вод ООО «Гальванические покрытия» путем замены используемого раствора Са(ОН)₂ на адсорберы с фильтрующей загрузкой из ПСМ₁ представлены в таблицах 5.34-5.36. Перечень оборудования совпадает с предложенной технологической схемой на рисунке 5.1.

Таблица 5.34 – Капитальные затраты на оборудование и по участку производства фильтрующей загрузки из ПСМ₁

Наименование оборудования	Кол-во, шт.	Цена , руб.	Всего с учетом всех затрат, руб
Пневмосепаратор ПО-0.1, 100 кг/час	1,00	154 000,00	175 560,00
Адсорбер/десорбер	3	1 000 000,00	3 420 000,00
Сушильный барабан ПСП-820/7-5	1	1154000	1 315 560,00
Питатель ленточный КМ ПЛ-500 Б	1,00	62 746,00	202 746,00
Шнековый дегидратор СО-Ш-350/3 до 26.0 м ³ /час	1	940 000	1 071 600,00
Установка с пульсирующим горением	1	1000000	1 140 000,00
Итого			6 876 266,00
Амортизация			77 701 805,80
Годовая амортизация			77 701,81
Капитальные затраты по участку			7 770 180,58

В качестве исходного сырья используется сортированный от механических примесей ЦСО и модифицированный 1 % раствором H₂SO₄, который готовится в емкости путем разбавления 35 % раствора H₂SO₄ технической водой, на шнековом дегидраторе, с последующим высушиванием при температуре 100±5 °С и формовкой в изделия.

Таблица 5.35 – Затраты на материалы, необходимые для изготовления фильтрующей загрузки ПСМ₁

Материал	Норма расхода, т	Цена, руб/т	Затраты, руб	Материал	Норма расхода, т
Техническая вода	19,43	2 600,00	50 518,00	53 043,90	103 561,90
35 % раствор техн серной кислоты	0,57	12 752,00	7 268,64	7 632,07	14 900,71
техническая соляная кислота до 18 %	6,00	18 000,00	18 000,00	18 000,00	18 000,00
ЦСО	1,20	100,00	120,00	126,00	246,00
Итого на 1 т					136 708,61

Расчет фонда заработной платы составил 245760 рублей.

Таблица 5.36 – Затраты на электроэнергию производства фильтрующей загрузки из ПСМ₁

Оборудование	Продолжительность работы, ч	Мощность, кВт	Энергопотребление, кВт/ч	Затраты на электроэнергию, руб
Вентилятор	8,00	1,50	12,00	30,00
Мотор-редуктор	8,00	0,85	6,80	17,00
Сушка	8,00	1,50	12,00	30,00
Установка пульсирующего горения	4,00	100,00	400,00	1 000,00
Шнековый дегидратор	8,00	4,00	32,00	80,00
Адсорбер /десорбер	2,00	2,50	5,00	12,50
Итого				1 169,50

Таким образом, себестоимость 1 т фильтрующей загрузки из ПСМ₁ составляет 216 347,34 руб.

Аналогичные расчеты по реализации технологической схемы очистки сточных вод АО «КМПО-ЗМЗ» внедрения в технологию очистки ливневых сточных вод фильтрующего патрона с загрузкой из ПСМ представлены в таблицах 5.37-5.39. Перечень оборудования совпадает с предложенной технологической схемой на рисунке 5.1.

Таблица 5.37 – Капитальные затраты на оборудование и по участку производства фильтрующей загрузки из ПСМ

Наименование оборудования	Кол-во, шт.	Цена , руб.	Всего с учетом всех затрат, руб
Пневмосепаратор	1,00	154 000,00	175 560,00
Сушильный барабан	1	1154000	1 315 560,00
Питатель ленточный	1,00	62 746,00	202 746,00
Шнековый дегидратор	1	940 000	1 071 600,00
Установка с пульсирующим горением	1	1000000	1 140 000,00
Канализационный колодец	1	156 000,00	177 840,00
Фильтрующий патрон	1	120 000,00	136 800,00
Опорное кольцо для колодца	1	15 000,00	17 100,00
Итого			3 905 466,00
Амортизация			44 131 765,80
Годовая амортизация			47 606,13
Капитальные затраты по участку			4 413 176,58

В качестве исходного сырья используется ЦСО, который перед применением необходимо очистить от механических и биологических примесей путем сортировки и промывки технической водой на шнековом дегидраторе, с последующим высушиванием при температуре 100 ± 5 °С и формовкой в изделия.

Таблица 5.38 – Затраты на материалы, необходимые для изготовления фильтрующей загрузки ПСМ

Материал	Норма расхода, т	Цена, руб/т	Затраты, руб	Материал	Норма расхода, т
Техническая вода	19,43	2 600,00	50 518,00	53 043,90	103 561,90
ЦСО	1,20	100,00	120,00	126,00	246,00
Итого на 1 т					103 807,90

Расчет фонда заработной платы составил 245760 рублей.

Таблица 5.39 – Затраты на электроэнергию производства фильтрующей загрузки из ПСМ₁

Оборудование	Продолжительность работы, ч	Мощность, кВт	Энергопотребление, кВт/ч	Затраты на электроэнергию, руб
Вентилятор	8,00	1,50	12,00	45,60
Мотор-редуктор	8,00	0,85	6,80	25,84
Сушильный барбан	8,00	3,00	24,00	91,20
Установка пульсирующего горения	8,00	100,00	800,00	3 040,00
Ленточный питатель	8,00	0,50	4,00	15,20
Шнековый дегидратор	8,00	4,00	32,00	121,60
Итого (1 т)				3 293,84

Показатель полной себестоимости фильтрующего патрона, заполненного из ПСМ составил 218 692,87 руб/т.

Расчеты по внедрению предлагаемой технологии ООО НПП «Экоэнергомаш» (г. Казань, Республика Татарстан) по замене (рисунок 5.15) АУ на комбинированную загрузку из ПСМ₃: ПСМ₁: ПСМ₃ = 2:3:2 представлены в таблицах 5.40-5.42. Производительность установки по производству комбинированной загрузки 400 т/год.

Таблица 5.40 – Капитальные затраты на оборудование и по участку производства фильтрующей загрузки из ПСМ₁ и ПСМ₃

Наименование оборудования	Кол-во, шт.	Цена , руб.	Всего с учетом, всех затрат, руб
Пневмосепаратор	1,00	154 000,00	175 560,00
Сушильный барабан	1	1 154 000	1 315 560,00
Питатель ленточный	3,00	62 746,00	328 238,00
Шнековый дегидратор	1	940 000,00	1 071 600,00
Печь проходная барабанного типа ПП-01	1	120 000,00	136 800,00
Установка с пульсирующим горением	1	1 000 000,00	1 140 000,00
Итого			4 167 758,00
Амортизация			47 095 665,40
Годовая амортизация			117 739,16
Капитальные затраты по участку			4 709 566,54

В качестве исходного сырья используется сортированный от механических примесей ЦСО, модифицированный 1 % раствором H₂SO₄, который готовится в емкости путем разбавления 35 % раствора H₂SO₄ технической водой, на шнековом дегидраторе, с последующим высушиванием при температуре 100±5 °С, и тремически обработанный в печи барабанного типа при температуре 150±10 °С с последующей формовкой в изделия.

Таблица 5.41 – Затраты на материалы, необходимые для изготовления фильтрующей загрузки ПСМ₁/ПСМ₃

Материал	Норма расхода, т	Цена, руб/т	Затраты, руб	Материал	Норма расхода, т
35 % раствор H ₂ SO ₄ техн	0,57	12 752,00	7 268,64	7 632,07	14 900,71
Техническая вода	19,43	2 600,00	50 518,00	53 043,90	103 561,90
ЦСО	1,20	100,00	120,00	126,00	246,00
Итого на 1 т					118 708,61

Расчет фонда заработной платы составил 612000 рублей.

Таблица 5.42 – Затраты на электроэнергию производства фильтрующей загрузки из ПСМ₁ и ПСМ₃

Оборудование	Продолжительность работы, ч	Мощность, кВт	Энергопотребление, кВт/ч	Затраты на электроэнергию, руб
Вентилятор	10,00	1,50	15,00	57,00
Мотор-редуктор	10,00	0,85	8,50	32,30
Сушильный барбан	10,00	3,00	30,00	114,00
Установка пульсирующего горения	10,00	100,00	1 000,00	3 800,00
Ленточный питатель	10,00	0,50	5,00	19,00
Шнековый дегидратор	10,00	4,00	40,00	152,00
Термическая обработка	10,00	5,00	50,00	190,00
Итого (1 т)				4 307,30

Показатель полной себестоимости фильтрующей загрузки из ПСМ₁ и ПСМ₃ составил 243 841,45 руб/т.

Сравнение оптовой отпускной цены фильтрующей загрузки из ПСМ (таблица 5.43) показало экономическую эффективность использования ЦСО, так как его стоимость значительно ниже, чем у аналогов, представленных на рынке.

Таблица 5.43 – Расчет оптовой отпускной цены фильтрующей загрузки из ПСМ (руб/т)

Показатель	ПАО «Нижекамск-нефтехим»	ООО «Гальванические покрытия»	АО «КМПО»-ЗМЗ	ООО НПП «Эко-энергомаш»	
Фильтрующая загрузка	ПСМ ₁ : ПСМ ₃ : ПСМ ₁ = 4:6:4	ПСМ ₁	ПСМ	ПСМ ₃ : ПСМ ₁ : ПСМ ₃ = 2:3:2	БАУ
Годовой расход, т/год	200:300:200	350,40	1500	105	
Полная себестоимость, руб/кг	189,5	216,35	218,7	243,84	200-300

В результате разработанных технических решений по переработке ЦСО в ПСМ решено ряд геоэкологических задач:

- 1) утилизация отходов производства и потребления с целью получения товарного продукта;
- 2) минимизация загрязнения почв за счет освобождения полезных площадей. Переработка ЦСО позволит освободить порядка 1520 га почв. А размер предотвращенного вреда почвам, как объекту окружающей среды, в стоимостной форме составит 29 274 млн руб [201] (Приложение А.3) в случае высвобождения территорий сельхозугодий и урбанизированных территорий от целлюлозосодержащих отходов изученного вида;
- 3) улучшится качество природных водных объектов за счет внедрения в схемы очистки вод.

Выводы по главе 5

- разработаны критерии и граничные условия применения исследованных ПСМ в виде загрузки бонов, матов, патронов при ликвидации разливов нефти на водной поверхности;

- разработана технология производства ПСМ на основе ЦСО, включающая стадии сортировки, сушки, модификации и формовки в готовые изделия;

- проведены испытания по применению ПСМ в качестве загрузки в матах при ликвидации разливов нефти на водной поверхности на территориях организаций Республики Татарстан ООО «Карбон-нефтеСервис» (2012 г.), ЗАО «Предприятие Кара Алтын» (2012 г.), ООО «ТатНефтеСервис» (2015 г.), НГДУ «Азнакаевскнефть» ОАО «Татнефть» (2013 г.) ;

- разработаны критерии и граничные условия применения исследованных ПСМ в виде фильтрующих загрузок для очистки промышленных СВ;

- разработаны схемы локальной очистки СВ и приняты к применению в деятельности на предприятиях Республики Татарстан – ПАО «Нижнекамскнефтехим» (2020 г.), филиала АО «КМПО» - ЗМЗ (2016 г.), ООО «Гальванические покрытия» (2020 г.), ООО НПО «Экоэнергомаш» (2021 г.);

- дано технико-экономическое обоснование эффективности технических решений по утилизации ЦСО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) выявленные условия образования и оценка существующих методов переработки растительных отходов в сорбционные материалы показали необходимость геоэкологического обоснования методологии утилизации ЦСО для предотвращения загрязнений и минимизации ущерба окружающей среде;

2) разработанные научные основы утилизации ЦСО путем направленного модифицирования плодовых оболочек злаковых культур и листового опада химическим, физико-химическим и физическим методами позволят получить ПСМ с заданными свойствами в зависимости от вида загрязняющего вещества и его концентрации в воде; показано, что эффективность очистки вод при применении ПСМ от загрязняющих веществ в зависимости от метода обработки уменьшается в ряду: температурой > слабыми растворами кислот > высокочастотной низкотемпературной плазмой > в поле униполярного коронного разряда; определены критерии модификации ЦСО и граничные условия применения ПСМ при ликвидации разливов нефти на поверхности воды и очистке сточных вод;

3) на основании анализа рассмотренных способов рационального использования ЦСО и определения закономерностей протекания процессов очистки вод от ионов железа, меди, цинка, никеля (внешняя диффузия и ионный обмен) и нефти (физический процесс (адгезии));

4) разработаны основные технические, технологические и экологические критерии рационального использования ЦСО, производства и применения различных ПСМ в зависимости от состава загрязненных вод как для ликвидации разливов нефти на поверхности водных объектов, так локальной очистки СВ промышленных предприятий; предложены пути утилизации отработанных ПСМ, насыщенных нефтью путем отжима, ИМ – десорбции; на конечной стадии – сжиганием;

5) дано технико-экономическое обоснование эффективности технических решений по утилизации ЦСО по предотвращению загрязнения геосферы и минимизации ущерба гидросфере.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

БАУ – березовый активированный уголь

БО – березовый опад

ВЧЕН – высокочастотная емкостная низкотемпературная плазма

ДО – дубовый опад

ЗВ – загрязняющие вещества

ИМ – ионы металлов

ЛО – листовой опад

МВ – модельная воды

НП – нефтепродукты

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ПОЗГ – плодовые оболочки зерен гречихи

ПОЗК – плодовые оболочки злаковых культур

ПОЗО – плодовые оболочки зерен овса

ПОЗП – плодовые оболочки зерен пшеницы

ПОЗР – плодовые оболочки зерен риса

ПОЗЯ – плодовые оболочки зерен ячменя

ПСМ – полифункциональный сорбционный материал

СВ – сточные воды

СЛО – смешанный листовой опад

СМ – сорбционный материал

ТО – тополиный опад

ЦСО – целлюлозосодержащие отходы

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сельское хозяйство России https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%B5%D0%BB%D1%8C%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%B5_%D1%85%D0%BE%D0%B7%D1%8F%D0%B9%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%BE_%D0%A0%D0%BE%D1%81%D1%81%D0%B8%D0%B8 - cite_note-5. (дата обращения 15.06.2018)
2. Валовые сборы сельскохозяйственных культур по Российской Федерации www.gks.ru > free_doc > new_site > business > val_1 (дата обращения 10.11.2020 г.)
3. Федеральная служба государственной статистики <https://rosstat.gov.ru/compendium/document/13277> (дата обращения 10.11.2020 г.)
4. Уборка опавших листьев в городе Центр экспертиз ЭКОМ РОО Санкт-Петербургское общество естествоиспытателей <http://ecom.su/news/index.php?id=757> (дата обращения 14.11.2018)
5. Распоряжение Правительства РФ от 25 июля 2017 г. № 1589-р <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/71635154/> (дата обращения 14.11.2018)
6. Bauer S.E., Tsigaridis K., Miller R. Significant atmospheric aerosol pollution caused by world food cultivation // *Geophysical Research Letters*. – 2016. – № 43(10). – P. 12-24.
7. Önder M., Kahraman A. Global Climate Changes and Their Effects on Field Crops. // 10th International Multidisciplinary Geoconference SGEM, Conference Proceedings. Bulgaria. – 2010. – P. 589-592.
8. Фисун М. Н., Егорова Е. М., Якушенко О. С. Теоретические положения сельскохозяйственной экологии и их практическая реализация // *Бюллетень науки и практики*. – 2018. – Т. 4. – № 4. – С. 91-101.
9. Бородин А.И. Сельское хозяйство и окружающая среда / А.И. Бородин // *Ученые записки Сахалинского государственного университета*. - 2005. - №5. – 248 с.
10. Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials // *J. Hazardous Materials*. - 2008. - Vol. 157, № 2 - 3. - P. 220-229.

11. Горлов И. Ф., Осадченко И. М. Разработка технологий получения сорбентов на основе побочных продуктов переработки растительного сырья // Хранение и переработка сельхозсырья. - 2004. - № 11. - С. 49-50
12. Oil spill cleanup of water surface by plant-based sorbents: Russian practices / O.A. Galblaub, I.G. Shaykhiev, S.V. Stepanova, G.R. Timirbaeva // Process Safety and Environmental Protection: Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part B. – 2016. – vol. 101. – Pp. 88-92.
13. The use of leaves of different tree species as a sorption material for extraction of heavy metal ions from aqueous media / D.D. Fazullin, D.A. Kharlyamov, G.V. Mavrin, A.A. Alekseeva, S.V. Stepanova, I.G. Shaikhiev, A.S. Shaimardanova // International Journal of Pharmacy and Technology. – 2016. – V. 8, No 2. – Pp. 14375-14391.
14. Особенности очистки воды от нефтепродуктов с использованием нефтяных сорбентов, фильтрующих материалов и активных углей / Е.В. Веприкова, Е.А. Терещенко, Н. В. Чеснокова, М.Л. Щипкова, Б.Н. Кузнецова // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2010. – № 3. – С. 285-304
15. Biosorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by chaff in a fixed bed column / Han Runping, Znanq Jinghula, Zou Weihua, Xiao Huijun, Shi Jie, Liu Hongmin // Journal of Hazardous Materials – 2006. – vol. 133. - № 1-3. – Pp. 262 - 268.
16. Zhang Yigiang, W. T. (Jr). Frankenberger Characterization of selenate removal from drainage water using rice straw // Journal of Environmental Quality – 2003. – vol. 32. – №2. – Pp. 441-446.
17. Singh K. H., Rastogi R., Hasan S. H. Remocal of cadmium from waste water using agricultural waste rice polish // Journal of Hazardous Materials – 2005. – vol. 121. – № 1-3 – Pp. 51-58.
18. Zhang Y., Zheng R., Zhao J. Biosorption of zinc from aqueous solution using chemically treated rice husk // BioMed Research International - 2013. - Vol. 3, № 4. - Pp. 134-139.

19. Кавагути Ацуси, Асакура Сюдзи Метод извлечения тяжелых металлов из сточных вод с использованием соломы // *Chemistry & Industry* – 1982. – vol. 35. – № 4. – С. 281-282.

20. Kumar P., Dara S. S. Studies on binding of copper ions by some natural polymeric materials // *Chemical ERA*. – 1979. – vol. 15. – № 11.- Pp. 20-23.

21. Заявка № 2350356 Великобритания, МПК7 С 02 F 1/62. Removal of organometallic material from liquids / заявитель и патентообладатель University of Northumbria at Newcastle. – № 9825179.6; заявл. 18.11.98; опубл. 29.11.00.

22. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of recent literature / U. Farooq, J.A. Kozinski, M.A. Khan, M. Athar // *Bioresource Technology*. – 2010. – V. 101 – Pp. 5043-5053.

23. Романов А. Н., Куликова М. В. Устройство для очистки малых рек от нефтяных загрязнений с использованием отходов растительного сырья // *Ползуновский вестник*. – 2013. – № 1. – С. 289-292

24. Дезактивация сточных вод душевых и спецпрачечных фитосорбентами 745 и 761 / Б. А. Величко, Н. У. Венсковский, В. Я. Сухоносков // *Экология промышленности России*. – 2002. – № 4. – С. 14-18.

25. Пат. 2114064 РФ, МПК6 С02F1/28, E02B15/04, B01J20/22. Способ очистки поверхности воды от нефти и нефтепродуктов / Глумов И.Ф., Вагизов Н.Г., Кубарев Н.П., Шатохин В.В., Салихов Р.Ш., Вотинцева Е.Ф., Рошкетаяева Н.А.; заявитель(и) патентообладатель(и): Татарский научно-исследовательский и проектный институт нефтяной промышленности. - № 95109480/25; заявл. 06.06.1995; опубл. 27.06.98

26. Копцик, Г. Н Поглощение макроэлементов и тяжелых металлов елью при атмосферном загрязнении на Кольском полуострове / Г. Н. Копцик [и др.] // *Лесоведение*. - 2008. - № 2. - С. 3-12.

27. Патент 2151105 Российская Федерация, МПК7 С 02 F 1/64, С 02 F 1/28. Способ очистки природных и грунтовых вод от железа / О. А. Макаров // заявитель

и патентообладатель Макаров О. А. - № 99122960/12; заявл. 04.11.1999; опубл. 20.06.2000.

28. Losev, V. N. Extraction of precious metals from industrial solutions by the pine (*Pinus sylvestris*) sawdust-based biosorbent modified with thiourea groups / Losev V.N. [and other] // *Hydrometallurgy*. – 2018. – Volume 176. – P. 118-128

29. Verma A., Chakraborty S., Basu J. K. Adsorption study of hexavalent chromium using tamarind hull-based adsorbents // *Separation and Purification Technology* – 2006. – vol. 50. – № 3. – Pp. 336-341.

30. Ray A. B., Wojtenko I., Field R. Treatment of urban stormwater for dissolved pollutants: A comparative study of natural organic filter media // *Remediation : The Journal of Environmental Cleanup Costs, Technologies and Techniques*. - 2005. - Vol. 15, № 4. - Pp. 89-100.

31. Багровская Н. А., Лилин С. А. Извлечение ионов тяжелых металлов из сточных вод гальванического производства // Сборник трудов 17-ой Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы переработки льна в современных условиях» - Кострома, 2004. - С. 105-106.

32. Green and economical sorbent for the removal of cadmium (II) ions / S.Q. Memon, N. Memon, S.W. Shah, M.Y. Khuhawar, M.I. Bhangar Sawdust. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2007. – Vol. 139 – No.1, 2. – Pp. 116–121.

33. Rumpa Saha, Bidyut Saha. Removal of hexavalent chromium from contaminated water by adsorption using mango leaves (*Mangifera indica*) // *Desalination and Water Treatment* - 2013. - Vol. 52, № 10-12. - Pp. 1928-1936.

34. Joshi N.C., Bahuguna, V. Rasayan Biosorption of copper (II) on to the waste leaves of kafal (*Myrica esculenta*) // *Journal of Chemistry*. – 2018. – V. 11, Issue 1. – Pp. 142-150.

35. Innocent Oboh, Alyuov Emmanuel. Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions using a biomaterial // *Leonardo Journal of science*. - 2009. - Vol. 4, № 14. - Pp. 58-65.

36. Agroindustrial waste for lead and chromium biosorption / S.P. Boeykens, A. Saralegui, N. Caracciolo, M.N. Piol // *Journal of Sustainable Development , Water and of Energy Environment Systems*. – 2018. – V. 6, Issue 2. – Pp. 341-350

37. Использование отходов агропромышленного комплекса для получения нефтяных сорбентов / Ю.А. Булавка, С.Ф. Якубовский, Е.И. Майорова // XXI век. Техносферная безопасность 2017 <https://cyberleninka.ru/article/v/ispolzovanie-otodov-agropromyshlennogo-kompleksa-dlya-polucheniya-neftyanyh-sorbentov> (дата обращения 18.05.2021 г.)

38. Мырзалиева С. К. Исследование эффективности модифицированных природных сорбентов в процессе очистки сточных вод, загрязненных нефтью и нефтепродуктами с обеспечением оборотного водоснабжения // *Congress «Globalistics-2017»* https://lomonosov-msu.ru/archive/Globalistics_2017/data/10131/uid162062_report.pdf (дата обращения 19.05.2021 г.)

39. Адсорбционно-окислительная технология очистки сточных вод, содержащих органические загрязнения / В.С. Григорьев и [др.] // *Современные наукоемкие технологии*. – 2016. – № 9. – С. 204-208

40. Marshall W. E., Champagne E. T. Agricultural byproducts as adsorbents for metals ions in laboratory prepared solutions and in manufacturing wastewater // *Science & Healthcare*. – 1995. – № 2. – P. 241-261.

41. Акулинина Е.М., Клингеберг Н.И., Ткачева Т.А. Исследование эффективности применения сорбентов из растительного сырья для очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов // *Перспективы развития региона и проблемы подготовки специалистов в области экологической и промышленной безопасности, географии и геологии, г. Оренбург*. – 2015. – С. 745-748.

42. Пат. 52-13029 Япония, МКИ С 02 С 5/02. Сорбент для удаления ионов тяжелых металлов. / Когура Кэйсунэ, Тамура Какуо, Миягава Танаака. – № 197713029/52; заявл. 16.02.71; опубл. 11.04.77.

43. Heavy metals in handloom-dyeing effluents and their biosorption by agricultural byproducts / K. Nahar [and other] // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2018. – Volume 25, Issue 8. – Pp. 7954-7967

44. Cafer Saka, Ömer Şahin, Mehmet Maşuk Küççük. Applications on agricultural and forest waste adsorbents for the removal of lead (II) from contaminated waters // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* – 2012. – v. 9. – Pp. 379–394

45. Собгайда Н. А., Ольшанская Л. Н., Макарова Ю. А. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов с помощью сорбентов - отходов деревообрабатывающей и сельскохозяйственной отраслей промышленности // *Химическое и нефтегазовое машиностроение*. - 2009. - № 9. - С. 43-45

46. Daifullah A. A. M., Girgis B. S., Gad H. M. H. Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plans // *Materials Letters* – 2003. – vol. 57. – № 11. – Pp. 1723-1731.

47. Сорбенты на основе рисовой шелухи и продуктов ее переработки / И. В. Шевелева и [др.] // *Материалы 2 Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья»*, Барнаул, 2005. – С. 677-678.

48. Сорбенты на основе рисовой шелухи для удаления ионов Fe(III), Cu(II), Cd(II), Pb(II) из растворов / И.В. Шевелева, А.Н. Холомейдик, А.В. Войт, Л.А. Земнухова // *Химия растительного сырья*. – 2009. - №4. – С. 171-176.

49. Исследование поглотительной способности диоксида кремния из рисовой шелухи по отношению к ионам меди (II) и марганца (II) / А.Н. Холомейдик [и др.]. – *Химия растительного сырья*. – 2015. – №3. – С. 169–176.

50. Тертышный О.А., Тертышная Е.В., Гура Д.В. Получение сорбентов карбонизацией рисовой шелухи для очистки воды от нефтепродуктов // *Праці Одеського політехнічного університету*. – 2013. – Вип. 3(42). – С. 306-309

51. Сапронова Ж.А., Свергузова С.В. Использование растительных материалов для очистки модельных растворов от ионов Ni²⁺ // *Материалы докладов и выступлений участников Международной молодежной конференции (12-13 сентября*

2012 года) «Экологические проблемы горнопромышленных регионов»: / М-во образ. и науки РФ, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. - Казань: КНИТУ. – 2012. – С. 217-219

52. Пат. 2429069 Российской Федерации, В 01 J 20/24, С 02 F 1/28. Сорбент для очистки сточных вод / Л.Н. Ольшанская, Н.А. Собгайда, Ю.А. Макарова; заяв. 30.12.09; опубл. 20.09.11, Бюл. № 26 – 6 с.

53. Собгайда Н. А. Сорбционные материалы для очистки сточных и природных вод от нефтепродуктов // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. – 2011. - №52. – С. 120-124

54. Пат. 2315712РФ. МПК7 C01B31/08 (2006.01) B01J20/24 (2006.01). Способ получения активированного угля из отходов сельского хозяйства / Тимофеев В. С., Тёмкин О. Н., Гафаров И. Г., Тимошенко А. В., Артамонова Т., Горбачева О. В., Кольвах И. П., Мишуллин Г. М., Щепакин М. Б., Кожура Е. А., Хазиев Р. М., Ватоллин А. К. ; заявитель(и) и патентообладатель(и): Общество с ограниченной ответственностью "Научно-производственная группа «Ренари». - № 2005125202/15; заявл. 09.08.05 ; опуб. 27.01.08.

55. Хохлова Г.П., Шишлянникова Н.Ю., Патраков Ю.Ф. Возможность получения углеродных сорбентов на основе композиции древесных отходов и смолообразных продуктов углепереработки // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. - № 1. – С. 103-110

56. Пат. № 2079359 Российская Федерация. Способ получения сорбентов / Б.А. Величко, Л.А. Шутова, А.А. Рыжакова, Г.В. Абрамова, А.С. Фоменко, А.И. Албулов; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» (АлтГТУ) (RU) № 8642593/12; заявл. 24.09.94; опубл. 26.09.95, Бюл. № 9 – 4с.

57. Пат. № 2460580 Российская Федерация. Способ получения сорбционного материала / В.А. Сомин, А.А. Фогель, Л.Ф. Комарова; заявитель и патентообладатель

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» (АлтГТУ) (RU) № 99117892/12; заяв. 24.03.11; опубл. 10.09.13, Бюл. № 20 – 6с.

58. Сорбционные свойства модифицированных древесных опилок / Н.А. Багровская, Т.Е. Никифорова, В.А. Козлов, С.А. Лилин // Химия в интересах устойчивого развития. – 2006. – №1. – С.1-7.

59. Формирование магнитных углеродных сорбентов на основе модифицированной древесины / С.И. Цыганова, В.В. Патрушев, Г.Н. Бондаренко, Д.А. Великанов // Journal of Siberian Federal University/ Chemistry. – 2011. - № 4. – С. 369-376

60. Дмитрук А. Ф., Лесишина Ю. О., Симонова В. В. Структурные характеристики и сорбционные свойства активированных углей из листового опада // Химическая технология. - 2007. - С.142-146.

61. Гранулированные сорбционные материалы для очистки сточных вод от ионов цинка (Zn^{2+}) / Политаева Н.А. [и др.] // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». – 2017. – Т. 60 (7). – С. 85-90

62. Haluk A., Serhat U. Equilibrium and kinetic studies of copper (II) ion uptake by modified wheat shells // Desalination and Water Treatment. - 2012. - Vol. 44, № 1 - 3. - Pp. 127-129.

63. Utilization of rice husks modified by organomultiphosponic acids as low-cost biosorbents for enhanced adsorption of heavy metal ions / M. Xu [and other] // Biore-source Technology. – 2013. – Vol. 149. – № 12. – Pp. 420 – 424.

64. Холомейдик А. Н. Получение, состав и свойства кремний- и углеродсодержащих продуктов переработки плодовых оболочек риса: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Владивосток, 2016. – 23 с.

65. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов сорбентом из отходов производства риса / Н.В. Макаренко, С.Б. Ярусова, Ю.А. Азарова, Л.А. Земнухова // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. – 2015. – С. 94-99

66. Kinetic and equilibrium modeling of the removal of Cr (VI) ions by chemically treated Zea mays (Corn) cob from aqueous solutions / Abbas, A. R. [and other] // Bulgarian Chemical Communications . – 2018. – Volume 50, Issue 1. – Pp. 7-15.

67. Богомолов А.В., Перцева Ф. В. Переработка продукции растительного и животного происхождения. – СПб: ГИОРД, 2003. – 336 с.

68. Roya Ebrahimi, Malekia Afshin, Shahmoradi Behzad Elimination of arsenic contamination from water using chemically modified wheat straw // Desalination and Water Treatment. - 2013. - Vol. 51, № 10 - Pp. 211-215.

69. Shariff I., Shaobin W., Ha M. A. Removal of emulsified oil from oily wastewater using agricultural waste barley straw // Biochemical Engineering Journal. – 2010. - № 49. – Pp. 78-83.

70. Применение новых сорбционных материалов для очистки природной воды от ионов тяжелых металлов и органических веществ / Э.Т. Ямансарова, Н.В. Громько, И.Р. Халикова, М.И Абдуллин // Научный журнал «Апробация». – 2014. – № 12(27). – С. 110-112

71. Исследование сорбционных свойств материалов на основе растительного сырья по отношению к органическим и неорганическим примесям / Э. Т. Ямансарова [и др.] // Вестник Башкирского университета. – 2016. – Т. 21, №2. – С. 314-318

72. Громько Н. В. Новые растительные сорбенты для очистки водоемов от аварийных разливов нефти и продуктов на ее основе // Молодой ученый. – 2015. – №10. – С. 192-195.

73. Громько Н. В., Ямансарова Э.Т. Новые сорбционные материалы для очистки сточных вод от нефтепродуктов // Электронный периодический научный журнал «SCI-ARTICLE.RU». – 2015. – №27 (ноябрь). – С. 52-56

74. Земнухова Л. А. , Шкорина Е. Д., Филиппова И. А. Изучение сорбционных свойств шелухи риса и гречихи по отношению к нефтепродуктам // Химия растительного сырья. – 2005. - № 2. – С. 51-54

75. Извлечение катионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} из водных растворов модифицированной корой древесных пород / А.В. Семенович, О.А. Шапченко, А.А.

Анискина, С.Р. Лоскутов // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. – 2016. – №11 (145). – С. 76 – 81.

76. Лоскутов С. Р., Бутанаева В. Н., Семенович А. В. Сорбционные свойства модифицированной коры *Larix Sibirica Ledeb*, *Pinus Sylvestris L.* и *Abies Sibirica Ledeb* по отношению к ИТМ на примере Cu^{2+} // Растительные ресурсы. - 1995. - т. 31. - № 4. - С. 71-76.

77. Development and characterization of pine bark with enhanced capacity for up-taking Cr(III) from aqueous solutions / A.L. Arim, D.F.M. Cecílio, M.J. Quina, L.M. Gando-Ferreira // Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2018. – V. 96, Issue 4. – Pp. 855-864

78. Argun M. E. , Dursun S., Karatas M. Removal of Cd(II), Pb(II), Cu(II) and Ni(II) from water using modified pine bark // Desalination. – 2009. – Vol. 249. – No. 2, 15 – Pp. 519–527.

79. Biosorption of Pb(II) ions from aqueous solution by pine bark / A. Gundogdu, D. Ozdes, C. Duran, V.N. Bulut, M. Soylak, H.B. Senturk // Chemical Engineering Journal. – 2009. – Vol. 153 – No. 1–3. – Pp. 62–69.

80. Патент 2125021 Российская Федерация, МПК6 С 02 F 1/28А, С 02 F 1/62В. Способ очистки сточных вод от хрома (VI) / Л. А. Воропанова, С. Г Рубановская // заявитель и патентообладатель Северо - Кавказский государственный университет. - № 95109058/25; заявл. 02.06.1995; опубл. 20.01.1999.

81. Патент 2313388 Российская Федерация, МПК В 01 J 20/24, В 01 J 20/30. Способ получения сорбента для очистки технологических сточных вод от ионов хрома и цинка / В. В. Фомин, В. И. Каблуков, А. М. Мержоев // заявитель и патентообладатель Кубанский государственный аграрный университет. - № 95109058/25; заявл. 24.05.2006; опубл. 27.12.2007.

82. Functional lignocellulosic material for the remediation of copper(II) ions from water: Towards the design of a wood filter / S. Vitas // Journal of Hazardous Materials. – 2018. – № 355. – Pp. 119-127

83. Пашаян А.А., Нестеров А.В. Создание нефтепоглощающих сорбентов совместной утилизацией древесных опилок и нефтяных шламов // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 9. – С. 144-147

84. Пашаян А.А., Нестеров А.В. Проблемы очистки загрязненных нефтью вод и пути их решения // Экология и промышленность России. – 2008. – № 5. – С. 32-35

85. Flaviane Vilela Pereira Leandro Vinncius Gurgel Alve. Removal of Zn^{2+} from aqueous single metal solutions and electroplating wastewater with wood sawdust and sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD) // J. Hazardous Materials. - 2010. - Vol. 176, № 1-3. - Pp. 856-863.

86. Larsen V. J., Schierup H. H. The use of Straw for removal of heavy metals from waste water // Journal of Environmental Quality – 1981. –№ 2. – P. 188-193.

87. Лосев В.Н., Буйко О.В., Величко Б.А. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение цветных и тяжелых металлов с использованием фитосорбентов // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2010. - № 3. – С. 73-78.

88. Rao K. S., Anand S., Venkateswarlu P. Removal from aqueous solutions using biosorbent *Syzygium cumini* leaf powder: kinetic and equilibrium studies // Korean J. of Chemical Engineering. – 2010. – Vol. 27. – No. 5. – Pp. 1547–1554.

89. Sharma A., Bhattacharyya K. *Azadirachta indica* (Neem) leaf powder as a biosorbent for removal of Cd(II) from aqueous medium // J. Hazard Mater. – 2005. – Vol. 125. – No. 1–3. – Pp. 102–112.

90. Bai M. T., Komali K., Venkateswarlu P. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on biosorption of copper and zinc from mixed solution by *Erythrina variegata orientalis* leaf powder // Indian journal of chemical technology. – 2010. – Vol. 17. – No. 5. – Pp. 346 – 355.

91. Gebrehawaria G., Hussen A., Rao M. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions using barks of *Acacia albida* and leaves of *Euclea schimperi*, // International Journal of Environmental Science and Technology . – 2015. –No. 12. – Pp. 1569 – 1580.

92. Пат. 2459660 РФ, МПК7 В01J20/24, С02F1/28. Сорбент для удаления нефти и нефтепродуктов из жидких сред и способ его получения / И. Ш. Абдуллин, И. Г. Гафаров, Г. М. Мишулин, Г. З. Паскалов, Т. Н. Светлакова, В. А. Усенко, Р. Ф. Шарафеев Р; заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». – № 2459660/15; заявл. 09.11.10 ; опубл. 27.08.12

93. Опытнo-промышленная установка для получения сорбентов из зерновых отходов сельскохозяйственных производств / И. Г. Гафаров, М. Т. Мухаметзянов, В. С. Тимофеев, О. Н. Темкин // Известия Академии промышленной экологии. – 2004. - № 2. – С. 86-92.

94. Техничo-технологические аспекты применения плазмы ВЧ разрядов пониженного давления для получения пищевых сорбентов из отходов АПК / И. Ш. Абдуллин [и др.] // Известия вузов. Пищевая технология. – 2002. - № 5-6. – С. 5-8.

95. Абдуллин И. Ш. Высокочастотная плазменная обработка в динамическом вакууме капиллярно-пористых материалов. Теория и практика применения. – Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 2004. – 428 с.

96. Абдуллин И.Ш., Гафаров И.Г., Ибрафиллов И.Х. Получение сорбентов на основе рисовой лузги и гречневой шелухи на высокочастотных плазменных установках пониженного и атмосферного давления // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. – 2002. – № 6. – С. 167-172

97. Panchan N. , Niamnuy C., Dittanet P., Devahastin. Optimization of synthesis condition for carboxymethyl cellulose-based hydrogel from rice straw by microwave-assisted method and its application in heavy metal ions removal // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2018. –Volume 93, Issue 2. – Pp. 413-425

98. Chockalingam E., Subramanian S. Desulfotomaculum nigrificans. Studies on removal of metal ions and sulphate reduction using rice husk and Desulfotomaculum nigrificans with reference of remediation of acid mine drainage // Chemosphere. – 2006. – vol. 62. – № 5. – Pp. 699-708.

99. Морозов Н. В., Хуснетдинова Л.З. Органические субстраты растительного происхождения и их использование для биостимуляции процессов микробной очистки воды от нефтяных загрязнений // Вестник ТГГПУ. – 2010. – №4(22). – С. 82-86

100. Морозов Н. В., Хуснетдинова Л. З., Жукова О. В Использование иммобилизованных на органическом сорбенте нефтеокисляющих микроорганизмов для очистки воды от нефти // Фундаментальные исследования. – 2011. – № 12 (часть 3) – С. 576-579.

101. Управляемая биоремедиация нефтезагрязнений в природных водах органическими сорбентами разнообразного происхождения / Н. В. Морозов // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 11. – С. 137-141

102. Жданова Е.С., Рудакова Л.В. Обоснование возможности получения биосорбентов для ликвидации нефтяных загрязнений природных объектов // Вестник ПГТУ. Урбанистика. – 2011. - № 3. – С. 97-107.

103. Заявка № 52-142682 Япония, МКИ С 09 К 3/00. Способ получения адсорбента / Огасавара Итио, Хаяси Микио. – № 51-59041; заявл. 24.05.76; опубл. 28.11.77.

104. Пат. 2345836 РФ, МПК7 В01 J 20/26, С 02 F 1/28 Полиуретановый сорбент углеводородов и способ очистки водных сред и твердых поверхностей от углеводородных загрязнений / Л. А. Зенитова, Н. С. Чикина, А. В. Мухамедшин, А. В. Огородникова; заявители и патентообладатели Л. А. Зенитова, Н. С. Чикина, А. В. Мухамедшин, А. В. Огородникова. – № 2007137043/15; заявл. 28.09.07; опубл. 10.02.09.

105. Чикина, Н. С. Ликвидация разливов нефти и нефтепродуктов с использованием сорбента на основе пенополиуретана и отходов зерновых культур: автореф. дис. канд. техн. наук: 03.00.16 – Казань, 2010. – 20 с.

106. Чикина Н. С., Мухамедшин А. В., Зенитова Л. А. Сорбент на основе пенополиуретана и шелухи гречихи для сбора нефтяных разливов // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – Том XXI. – №5 (73) – С. 38-42

107. Волокнистые древесно-полистирольные сорбенты для ликвидации нефтяных загрязнений / Е.В. Веприкова, Е.А. Терещенко, Н.В. Чесноков, Б.Н. Кузнецов // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry.* – 2011. - № 1. – С. 27-37

108. Новый материал для удаления нефтепродуктов с поверхности воды / Е. М. Никитина, Е. Н. Алыков, А. Л. Горюнова, М. Л. Дергачева, Е. Ю. Маслова // *Геология, география и глобальная энергия.* – 2008. - № 2. – С. 145-147

109. Пат. 2148025 МПК7 C02F1/28, C09K3/32 Средство для очистки поверхности воды от нефти и нефтепродуктов / В. Ф. Каблов, В. Ф. Желтобрюхов, Е. Ю. Ефанова ; заявитель патентообладатель Волгоград. госуд. технич. ун-т. № 99100594/12; заявл. 10.01.1999; опубл. 27.04.00.

110. Kumar U. , Bandyopadhyay M. Fixed bed column study for Cd(II) removal from waste water using treated rice husk // *Journal of Hazardous Materials* – 2006. – vol. 129. - № 1-3. – Pp. 253-259.

111. Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solution / K. K. Wong, C. K. Lee, K. S Low, M. J. Harom // *Chemosphere.* – 2003. – vol. 50. – № 1. – Pp. 23-28.

112. Применение плазменных установок дугового разряда низкого давления для получения сорбентов на основе рисовой лузги и гречневой шелухи и модификации их свойств/ И. Ш. Абдуллин, И. Г. Гафаров, И. Х. Исрафилов, В. В. Кудинов // *Материаловедение.* – 2003. – № 11. – С. 45-53.

113. Купчин Л. А., Семак О.Ю., Картель Н.Т. Переработка отходов кукурузных кочерышек для получения сорбентов ионов тяжелых металлов // *Экотехнология и ресурсосбережение.* – 2006. – № 3. – С. 43-46.

114. Henderson R. W., Lightsey G. R., Poonawala N. A. Competitive adsorption of metal ions from solutions by low-cost organic materials // *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology.* – 1977. – vol. 18. – № 3. – Pp. 340-344.

115. Banu I. Sorption kinetics of zinc and nickel ions on maize cob // *Scientific Study & Research.* – 2006. – № 2. – Pp. 331-336.

116. Comparative sorption isotherms and removal studies for Pb(II) by physical and thermochemical modification of low-cost agro-wastes from Tanzania / Rwiza, M.J., Oh, S.-Y., Kim, K.-W., Kim, S.D. // *Chemosphere*. – 2018. – Vol.195, March. – Pp. 135-145

117. Собгайда Н. А. , Макарова Ю. А., Ольшанская Л. Н. Очистка композитным фильтром при магнитной обработке сточных вод // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология* – 2011. – Т. 54. № 5. – С. 128-130

118. Собгайда Н. А., Макарова Ю. А., Ольшанская Л. Н. Сорбционные свойства фильтров, изготовленных из отходов агропромышленного комплекса // *Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета*. – 2011. – № 52. – С. 115-119

119. Ольшанская Л., Собгайда Н., Валиев Р. Извлечение тяжелых металлов из загрязненных стоков с использованием адсорбентов и фитосорбентов // *Экология и промышленность России*. – 2015. - №19(11). – С. 18-23

120. Characterization of Cr(VI) binding and reduction to Cr(III) by the agricultural byproducts of *Avena monida* (Oat) biomass / J. L. Gardea-Torresdey [and other] // *Journal Hazardous Mater.* – 2000.- vol. 80. – № 1-3. – Pp. 175-178.

121. Балтренас П.Б., Вайшис В. И., Бабелите И. А. Натуральное сырье для производства адсорбента нефтепродуктов // *Экология и промышленность России*. – 2004. – №5. – С. 36–39.

122. Семакина О. К., Якушева Ю. С., Шевченко А. А. Выбор способа гранулирования адсорбентов из отходов производства // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – №8–3. – С. 720–725.

123. Кузнецов Б.Н. Катализ химических превращений угля из биомассы. – Новосибирск.: Наука, 1990. – 130 с.

124. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. – М.: Химия, 1984.– 215 с.

125. Заявка на изобретение 2003127907/15. РФ, МПК В01J20/24, С02F1/28. Сорбент для удаления нефти и нефтепродуктов и способ его применения из шелухи гречихи / И. Г. Гафаров, М.Т. Мухаметзянов, Ю. И. Расторгуев, В. С. Тимофеев, О. Н. Тёмкин; заявитель: Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственная группа «Ренари». – № 2003127907; заявл. 18.09.03; опубл. 20.04.05, Бюл. № 25 – 8 с.

126. Патент 2176617 Российская Федерация, МПК7 С 02 F 1/28, В 01 J 20/24. Способ очистки сточных вод от тяжелых металлов / И. С. Гелес // заявитель и патентообладатель Гелес И. С. - № 2000108508/12; заявл. 05.04.2000; опубл. 10.12.2001.

127. Щипко М. Л., Еремина А.О., Головина В.В. Адсорбенты из углеродсодержащего сырья Красноярского края // Journal of Siberian University. Chemistry. - 2008. – V. 2. – Pp. 166-180

128. Касьянов Г.И., Марченко А.А., Ниживенко М.В. Сорбционная очистка водных объектов // Достижения и проблемы современных тенденций переработки сельскохозяйственного сырья: технологии, оборудование, экономика. – Сборник материалов международной научно-практической конференции, 4 марта 2016 г. – Краснодар: Экоинвест, 2016. – С. 165-170

129. Касьянов Г.И., Марченко А.А., Ниживенко М.В. Сорбционная очистка технологических сточных вод сложного состава // Достижения и проблемы современных тенденций переработки сельскохозяйственного сырья: технологии, оборудование, экономика. – Сборник материалов международной научно-практической конференции, 4 марта 2016 г. – Краснодар: Экоинвест, 2016. – С. 255-259

130. Пат. 5891937 США, А01G9/10; А01G13/02; С08L97/02; С08L99/00; Е02В15/04. Agricultural residue based absorbent material and method for manufacture / L. E. Brashaw, B. K. Edwardson, C. F. Adams, R. D. Vatalaro; заявитель и патентообладатель L. E. Brashaw. - № 018675; заявл. 11.30.1995; опубл. 06.20.1996, – 16 с.

131. Ибрагимова А.Р., Панфилов А.А., Бариева Э.Р. Технология очистки сточных вод от нефтепродуктов // Вестник магистратуры. – 2015. – № 4(43), Том I. – С. 47-48.

132. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. - М.: Химия, 1984. – 448 с.

133. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.

134. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: Уч. пособие для вузов. – М., 1991. – 320 с.

135. Модификация структуры и свойств целлюлозы: монография / В.А. Петров [и др.] – Казань: Изд-во КНИТУ, 2016. - 172 с.

134. Ликвидация разливов нефти сорбционным методом с применением новых материалов / О.А. Кондаленко, С.М. Трушков, В.А. Доможиров, С.В. Степанова // Вестник Казанского технологического университета №10, 2011 с.159-161

135. Stepanova S.V., Alekseeva A.A., Khafizova L.Y. Technological recommendations for the use of leaf litter based adsorption material to remove an oil slick from water bodies surface // В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 4th International Scientific and Technical Conference on Energy Systems ICES 2019. – 2020. – P. 012076. DOI: 10.1088/1757-899X/791/1/012076

136. Alekseeva A.A., Stepanova S.V. The use of sorbent based on the leaves of trees to remove the oil film on the surface of water at liquidation of emergency floods // Science and Technology. – 2015. – С. 220-229

137. Кондаленко О.А., Степанова С.В., Шайхиев И.Г. Интенсификация процесса сорбции нефти отходами переработки ячменя с водной поверхности // Research Journal of International Studies. Meždunarodnyj naučno-issledovatel'skij žurnal: сборник по результатам XIII заочной научной конференции. – 2013. – №3 (10), Часть 1. – С. 41-42

138. Степанова С.В., Шаймарданова А.Ш., Шайхиев И.Г. Опад березы и ее химические модификаты для удаления нефти // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 14 – С. 215-218

139. Доможиров В.В., Степанова С.В., Шайхиев И.Г. Исследование серно-кислотной обработки отходов переработки овса на нефти - и водопоглощение // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – № 17, т. 8. – С. 228-231

140. Алексеева А.А., Степанова С.В. Применение листового опада в качестве сорбционного материала для ликвидации аварийных нефтяных разливов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2015. – № 7. – С. 9-13.

141. Алексеева А.А., Степанова С.В. Изучение физико-химических основ процесса сорбции пленки нефти с поверхности воды смешанным листовым опадом // Вода: химия экология. – 2015. – № 4. - С. 87-90

142. Алексеева А.А., Степанова С.В. Применение листового опада для удаления пленки нефти с поверхности воды // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – № 22, т. 17. – С. 304-306

143. Высокочастотная низкотемпературная плазменная интенсификация физико-химических процессов при переработке целлюлозы / В.А. Петров [и др.] // Химия растительного сырья. – 2010. - № 1. – С. 41-48

144. Плазменная интенсификация физико-химических процессов в гетерогенных системах / М.Р. Гибадуллин [и др.] // Техническая химия. Достижения и перспективы: докл. Всерос. конф. – Пермь, 2006. – С. 65-68

145. Исследование удаления нефтяных пленок с водной поверхности плазмообработанными отходами злаковых культур 3. Лузгой ячменя / И. Г. Шайхиев, С. В. Степанова, О. А. Кондаленко, И. Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 15. – С. 244-251.

146. Повышение сорбционной способности лузги ячменя воздействием потока плазмы / О. А. Кондаленко, С. В. Степанова, И. Г. Шайхиев, И. Ш. Абдуллин // Безопасность в техносфере. – 2012. – № 6. – С. 57-62.

147. Исследование изменения поверхности семенных оболочек ячменя под влиянием плазмы пониженного давления / О.А. Кондаленко, С.В. Степанова, И.Г.

Шайхиев, И.Ш. Абдуллин // Проблемы региональной экологии. – 2014. – № 5. – С. 127-130

148. Исследование удаления нефтяных пленок с водной поверхности плазмобработанными отходами злаковых культур. 1. Лузгой овса / В.В. Доможиров, С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета – 2011. – № 12. – С. 110-118

149. Исследование удаления нефтяных пленок с водной поверхности плазмобработанными отходами злаковых культур. 2. Лузгой пшеницы / С.М. Трушков, С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 13. – С. 129-136

150. Высокочастотная плазменная модификация лузги пшеница с целью повышения сорбционной емкости / С.М. Трушков, С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев, И.Ш. Абдуллин // Экспозиция Нефть Газ. – 2012. – № 2 (20). – С. 56-59

151. Влияние параметров плазменной обработки на сорбционные свойства плодовых оболочек овса [Электронный ресурс] / В.В. Доможиров, С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев, И.Ш. Абдуллин // Технологии техносферной безопасности (электронный журнал). – 2012. – 3 (43). – режим доступа: <http://ipb.mos.ru/ttb/2012-3>. <http://agps-2006.narod.ru/ttb/2012-3/19-03-12.ttb.pdf>

152. Пат. 2595654 Российская Федерация МПК В01J20/24, В01J20/20. Способ получения сорбента для удаления нефти и нефтепродуктов с поверхности воды / Алексеева А.А., Шаймарданова А.Ш., Степанова С.В. и др. – № 2015110560/05(016572); заявл. 24.03.2015; опубл. 27.08.2016; Бюлл. № 24. – 5 с.

153. Alekseeva A. A., Stepanova S. V. Effect of Plasma Surface Modification of Mixed Leaf Litter on the Mechanism of Oil Film Removal from Water Bodies // Russian Journal of General Chemistry. – 2019. – Vol. 89, No. 13. – P. 2763–2768

154. Алексеева А.А., Степанова С.В. Применение листового опада в качестве основы сорбционного материала при ликвидации аварийных разливов нефти с поверхности воды : монография. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2019. – 132 с.

155. Гальблауб, О.А. Очистка водных сред от нефтепродуктов модифицированным отходом переработки ячменя: дис. ... канд. техн. наук: 03.02.08. – Казань, 2013. – 125 с.

156. Секушин Н.А., Кочетова Л.С., Демин В.А. Количественный рентгеноструктурный анализ // Химия растительного сырья. – 1999. – №1. – С. 59–64.

157. Шайдуллина А.А., Степанова С.В., Шайхиев И.Г. Использование термообработанных оболочек зерен овса для очистки вод от нефтяных загрязнений // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Т.19, №21. – С. 199-202.

158. Шайдуллина А.А., Степанова С.В. Применение термообработанных отходов злаковых культур для ликвидации нефтяных разливов с поверхности воды // В сборнике: Химия и инженерная экология. XVII Международная научная конференция: Сборник статей. – 2017. – С. 197-199.

159. Шайдуллина А.А., Степанова С.В. Очистка нефтесодержащих вод термообработанными отходами злаковых культур // Журнал экологии и промышленной безопасности. – 2016. – № 2 (66). – С. 10-12.

160. Шайдуллина А.А., Степанова С.В. Очистка нефтесодержащих сточных вод термически обработанными оболочками плодов овса в динамических условиях // В сборнике: Химия и инженерная экология. XVI международная научная конференция, посвященная 15-летию реализации принципов Хартии Земли в Республике Татарстан. – 2016. – С. 253-256.

161. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации». https://www.mnr.gov.ru/docs/gosudarstvennye_doklady/o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoj_federatsii/ (дата обращения 24.10.2020 г.)

162. Макарова Ю.А. Снижение влияния сточных вод химических и нефтехимических предприятий на водные объекты с применением сорбентов на основе модифицированных отходов производства агропромышленного комплекса: автореф. дис. ... канд. техн. наук 03.02.08. – Казань – 2011. – С. 20.

163. Сорбционные свойства и природа взаимодействия целлюлозосодержащих полимеров с ионами металлов / Т.Е. Никифорова, Н.А. Багровская, В.А. Козлов, С.А. Лилин // Химия растительного сырья. – 2009. – №1. – С. 5–14.

164. Степанова С.В., Шайхиев И.Г. Отходы переработки зерновых культур в качестве сорбционных материалов ионов цинка // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – № 17, т. 3. –С. 166-168

165. Степанова С.В., Шайхиев Т. И., Фридланд С. В. Отходы переработки зерновых культур в качестве сорбционных материалов ионов никеля // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – № 17, т. 1. –С. 181-184

166. Степанова С.В., Шайхиев И.Г., Свергузова С.В. Очистка модельных стоков, содержащих ионы тяжелых металлов, шелухой пшеницы // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2014. - № 6. – С. 183-186

167. Шаймарданова А.Ш., Степанова С.В. Использование химических реагентов для увеличения сорбционной емкости листового опада по отношению к ионам железа (II) // Известия Уфимского научного центра РАН. – 2015. – № 3. – С. 31-35.

168. Хусаинова А.А. , Степанова С.В. Очистка вод от растворенных нефтепродуктов кислотомодифицированными растительными отходами // Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования: сб. докл. Всеросс. конф., Белгород, 14-18 октября, 2019 г. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2019. Ч.1. – 292 с. С. 266-270

169. Shaimardanova A.S., Stepanova S.V., Shaikhiiev I. G. Study of reusability of leaf litter as a sorption material in relation to iron ions // Izvestiya vuzov-Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya. – 2017. – V. 7, № 2 (21). – Pp. 167-172

170. Шаймарданова А. Ш. Очистка вод от ионов железа модифицированными сорбционными материалами на основе листового опада: дис... канд. тех. наук: 03.02.08. – Казань, 2017. – 159 с.

171. Влияние параметров плазменной обработки на сорбционные свойства березового опада по отношению к ионам железа / С.В. Степанова, А.Ш. Шаймарданова, И.Г. Шайхиев, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – № 15 (18) – С. 253-256

172. Шаймарданова А.Ш. , Степанова С.В. Использование листового опада в качестве сорбционного материала по отношению к ионам железа // Научно-исследовательские публикации. – 2015. – № 2 (22). – С. 79-81.

173. Guzhova A., Yovcheva T., Viraneva A. Study of polylactic acid corona electrets // Bulgarian Chemical Communications. – 2015. – Vol. 47 – Special Issue B. – Pp.115 – 120.

174. Perepelkina A.A., Galikhanov M. F, Musina L.R. Effect of unipolar corona discharges on properties of pulp-and-paper materials // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2015. – Vol. 51. – №. 2. – Pp. 138 – 142.

175. Kestelman V.N., Pinchuk L. S., Goldade V.A. Electrets in Engineering: Fundamentals and Applications // Boston-Dordrecht-London: Kluwer Acad. Publ. – 2000. – 281 p.

176. Yovcheva T. Corona charging of synthetic polymer films / T. Yovcheva // New York: Nova Science Publishers Inc. – 2010. – 60 p.

177. Influence of the Corona Discharge Parameters on the Sorption Properties of Birch Litter with Respect to Iron Ions / A.Sh. Shaimardanova, I.G. Shaikhiev, M.F. Galikhanov, S.V. Stepanova, I.R. Nizameev, A.A. Guzhova // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2017. – Vol. 53, No. 5. – pp. 501–507

178. Назаренко А.А., Степанова С.В. Использование термообработанных плодовых оболочек зерен ячменя для очистки никельсодержащих вод // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 6. – С. 150-154.

179. Technology development of producing adsorption material from ce-real crops waste for accidental oil spill response / S.V. Sverguzova, S.V. Stepanova, L. Y. Khafizova, I.G. Shaikhiev // IOP Conference Series: Earth and environmental science . – 2022. – V. 1052. – 012122 doi:10.1088/1755-1315/1052/1/012122

180. Методы регенерации сорбентов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://scienceforum.ru/2014/pdf/4063.pdf>, свободный (дата обращения 27.05.2018). Методы регенерации сорбентов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://scienceforum.ru/2014/pdf/4063.pdf>, свободный (дата обращения 27.05.2018).

181. Силайчева М.В., Степанова С.В., Шайхиев И.Г. Изучение десорбции ионов железа (II) из отработанного кленового листового опада в статических условиях // Вестник Технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 16. – С. 11-13

182. Шаймарданова А.Ш., Степанова С.В. Физико-химические основы удаления ионов железа из модельных растворов березовым опадом // Вода: химия экология. – 2016. – № 1. - С. 53-59

183. Thermal utilization of spent sorptive material from phythogenic waste / S. V. Stepanova, S. Yu. Garmonov, G. I. Pavlov, U. A. Kazakova // Innovative technologies for environmental protection in the modern world. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2021. – V. 815. – 012001. DOI: 10.1088/1755-1315/815/1/012001

184. Патент RU 2349836 C1 МПК F23C 99/00 (2006.01), F23G 7/05 (2006.01) Способ сжигания жидкого топлива и жидких горючих отходов и устройство для его осуществления Автор(ы): Кириченко Сергей Михайлович (RU), Козиков Александр Юрьевич (RU), Кочергин Анатолий Васильевич (RU), Фарахов Мансур Инсафович (RU), Павлов Григорий Иванович (RU) Патентообладатель(и): Кириченко Сергей Михайлович (RU), Павлов Григорий Иванович (RU) Заявка: 2007136847/06, 27.09.2007 Опубликовано: 20.03.2009 Бюл. № 8 с. 6.

185. Приказ Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 4 декабря 2014 г. N 536 «Об утверждении Критериев отнесения отходов к I-V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду» <http://base.garant.ru/71296500/#ixzz5ekVPF7gB> свободный (дата обращения 11.05.2018).

186. Stepanova S., Alekseeva A., Khafizova L. Studies on the Sorption Mechanism of Removing Nickel Ions from Model Waters by Cereal Grain Husks / International science and technology conference «Earth science». IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. –2021. – vol. 720. - No 012038. DOI:10.1088/1755-1315/720/1/012038

187. Степанова С.В. Физико-химические основы адсорбционной очистки воды от ионов железа шелухой пшеницы // Третья научно-практическая конференция с международным участием «Техногенная и природная безопасность – ТПБ-2014»: сборник трудов. 8-10 октября 2014 года. Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. – Саратов, 2014. – С. 221-225

188. Алексеева А.А., Степанова С.В. Кинетика сорбции нефти материалом на основе листового опада // Безопасность в техносфере. – № 2. – 2018. – С. 10-14.

189. Алексеева, А.А., Степанова С.В. Исследование механизма кинетики сорбции нефти смешанным листовым опадом // Экология и рациональное природопользование аграрных и промышленных регионов: сб. докл. V Междунар. молодежной науч. конф. (7–8 нояб. 2017 г.). – Белгород, 2017. – С. 9-10

190. Studies of removing copper ions from water with the seed coats of grain crops / Svetlana Stepanova, Anna Alekseeva and Maria Suntsova // E3S Web of Conf. : Ural Environmental Science Forum “Sustainable Development of Industrial Region” (UESF-2023) – 2023. – V. 389. – 03025. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202338903025>

191. Алексеева А.А., Степанова С.В., Шайхиев И.Г. Исследование кинетики сорбции нефти сорбционным материалом на основе листового материала // Инновационные подходы в решении современных проблем рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды: сб. докл. Международ. науч.-техн. конф., Алушта, 3–7 июня., 2019 г. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2019. Ч.1. – 374с. С. 156-160

192. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, И.Г. Рода. – Л.: Химия. – 1990. – 256с.

193. Степанова С.В., Шайхиев И.Г. Обоснование новых подходов к решению проблемы загрязнения поверхностных вод нефтедобывающего региона, на примере

Республики Татарстан // Экономика строительства и природопользования. – 2019. – № 1 (70). – С. 124-134.

194. Степанова, С.В. Интеграция научно-исследовательских разработок в области очистки вод нефтехимических предприятий альтернативными реагентами «Хартия земли – практический инструмент решения фундаментальных проблем устойчивого развития»: сборник материалов Международной научно-практической конференции, посвященной 15-летию реализации принципов Хартии Земли в Республике Татарстан. – Казань, 2016. –С. 364-371

195. СанПиН 2.1.3684-21 Санитарно-эпидемиологические требования к содержанию территорий городских и сельских поселений, к водным объектам, питьевой воде и питьевому водоснабжению, атмосферному воздуху, почвам, жилым помещениям, эксплуатации производственных, общественных помещений, организации и проведению санитарно-противоэпидемических (профилактических) мероприятий [Электронный ресурс]. URL: <https://docs.cntd.ru/document/573536177> (дата обращения 08.09.2021)

196. DOCPLOYER <https://docplayer.ru/40603892-V-dannoy-rabote-dana-ocenka-vozdeystviya-neftyanogo-zagryazneniya-na-komponenty-okruzhayushchey-sredy-voda-vozduh-zemlya-v-sluchae-avariynogo-razliva-nefti.html> (дата обращения 08.02.2019 г.)

197. Приказ Минприроды России от 13.04.2009 № 87 ((с изменениями на 26 августа 2015 года) «Об утверждении Методики исчисления размера вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства» <https://normativ.kontur.ru/document?moduleId=1&documentId=236636> свободный (дата обращения 11.02.2021).

198. Патент на изобретение RU 2787093 С1 МПК E02B 15/04, C02F 1/28, B01J 20/22. Способ очистки поверхности воды от нефтяного загрязнения (варианты) Патентообладатель: Публичное акционерное общество «Татнефть» имени В.Д. Ша-

шина, RU Автор(ы): Гареев Ильдар Ринатович (RU), Алексеева Анна Александровна (RU), Степанова Светлана Владимировна (RU). Заявка: 2022120667, дата подачи заявки 28.07.2022. Опубликовано 28.12.2022 Бюл. № 1

199. Патент на изобретение RU 22736497 C1 МПК C02F 1/28 (2006.01), B01J 20/22 (2006.01) , C02F 101/20 (2006.01) , C02F 101/30 (2006.01). Способ очистки сточных вод Патентообладатель: Публичное акционерное общество «Татнефть» имени В.Д. Шашина, RU Автор(ы) Гареев Ильдар Ринатович (RU), Алексеева Анна Александровна (RU), Степанова Светлана Владимировна (RU). Заявка: 2020115273, дата подачи заявки 30.04.2020. Опубликовано 17.11.2020 г. Бюл. №32

200. Сергеев И.В. Экономика предприятия. – М.: Финансы и статистика, 2000. – 166 с.

201. Методика исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды (утв. приказом Минприроды России от 08 июля 2010 г. N 238, с изменениями на 11 июля 2018 года) URL: <https://docs.cntd.ru/document/902227668> (дата обращения 08.09.2021)

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

А.1 Расчет размера вреда, причиненного водным объектам в случаях загрязнения в результате аварий водных объектов нефтью, исключая их поступление в составе сточных вод и (или) дренажных (в том числе шахтных, рудничных)

ВОД

1. В случаях загрязнения в результате аварий водных объектов нефтью, исключая их поступление в составе сточных вод и (или) дренажных (в том числе шахтных, рудничных) вод, исчисление размера вреда производится по формуле:

$$Y = K_{BG} \cdot K_B \cdot K_{ИН} \cdot K_{ДЛ} \cdot \sum_{i=1}^n H_i ,$$

где Y - размер вреда, млн. руб;

K_{BG} - коэффициент, учитывающий природно-климатические условия в зависимости от времени года (таблица А.1);

Таблица А.1 – Коэффициент, учитывающий природно-климатические условия в зависимости от времени года (K_{BG})

№ п/п	Месяцы	Коэффициент, <*> K_{BG}
1	Декабрь, январь, февраль	1,15
2	Март, апрель, май	1,25
3	Июнь, июль, август	1,10
4	Сентябрь, октябрь, ноябрь	1,15

<*> При половодьях и паводках принимается коэффициент 1,05.

K_B - коэффициент, учитывающий экологические факторы (состояние водных объектов) (таблица А.2);

Таблица А.2 – Коэффициент, учитывающий экологические факторы (K_B) (состояние водных объектов)

№ п/п	Наименование	Коэффициент, K_B
I.	Речные бассейны, бассейны озер, морей	
1.	Бассейн р. Невы	1,51
2.	Бассейн р. Неман	1,21
3.	Реки бассейнов Ладожского и Онежского озер, озера Ильмень и указанные озера	2,10
4.	Прочие реки бассейна Балтийского моря	1,18
5.	Бассейн р. Северной Двины	1,36
6.	Прочие реки бассейна Белого моря	1,16
7.	Бассейн р. Печоры	1,37
8.	Прочие реки бассейна Баренцева моря	1,22
9.	Бассейн р. Волги	1,41
10.	Бассейн р. Терек	1,55
11.	Бассейн р. Урал	1,60
12.	Бассейны р. р. Сулак, Самур	1,45
13.	Прочие реки бассейна Каспийского моря	1,39
14.	Бассейн р. Дон	1,29
15.	Бассейн р. Кубани	2,20
16.	Прочие реки бассейна Азовского моря	1,64
17.	Бассейн р. Днепр	1,33
18.	Прочие реки бассейна Черного моря	1,95
19.	Бассейн р. Оби	1,22
20.	Бассейн р. Енисей	1,36
21.	Прочие реки бассейна Карского моря	1,23
22.	Бассейн р. Лены	1,27
23.	Прочие реки бассейна моря Лаптевых	1,18
24.	Бассейн озера Байкал и озеро Байкал	2,80
25.	Реки бассейна Восточно-Сибирского моря	1,15
26.	Реки бассейнов Чукотского и Берингова морей	1,12
27.	Бассейн р. Амур	1,27
28.	Прочие реки бассейнов Охотского и Японского морей	1,32
29.	Прочие реки бассейна Тихого океана	1,20

30.	Озера	1,80
II.	Моря или их отдельные части	
	Азовское, Каспийское моря	
31.	до 10 км (от береговой линии)	1,25
	более 10 км	1,1
32.	Черное море	
	до 10 км (от береговой линии)	1,15
	более 10 км	1,05
33.	Балтийское, Белое, Баренцево, Японское моря	
	до 10 км (от береговой линии)	1,05
	более 10 км	0,95
34.	Карское, Охотское и Берингово моря, Тихий океан	
	до 10 км (от береговой линии)	1,02
	более 10 км	0,9
35.	Лаптевых, Восточно-Сибирское и Чукотское моря	
	до 10 км (от береговой линии)	1,0
	более 10 км	0,85
36.	Другие водные объекты <*>	

<*> Коэффициент K_B , установленный для бассейна водного объекта, увеличивается в случаях причинения вреда относящимся к его бассейну:

водным объектам, содержащим природные лечебные ресурсы, и особо охраняемым водным объектам, родникам, гейзерам - в 1,5 раза;

болотам, ручьям, прудам, обводненным карьерам - в 1,3 раза;

каналам - в 1,2 раза;

ледникам и снежникам - в 1,4 раза.

$K_{ИН}$ - коэффициент индексации, учитывающий инфляционную составляющую экономического развития, принимается на уровне накопленного к периоду исчисления размера вреда индекса-дефлятора по отношению к 2007 году, который определяется как произведение соответствующих индексов-дефляторов по годам по строке «инвестиций (капитальных вложений) за счет всех источников финансирования». Ежегодно устанавливается Минэкономразвития на 2015 год составлял 1;

$K_{дл}$ - коэффициент, учитывающий длительность негативного воздействия вредных (загрязняющих) веществ на водный объект при непринятии мер по его ликвидации, 1,4.

H_i - такса для исчисления размера вреда при загрязнении в результате аварий водных объектов i -м вредным (загрязняющим) веществом определяется в зависимости от его массы ($M \cdot H_i$) (таблица А.3). При этом такса для исчисления размера вреда для загрязнении нефтепродуктами 0,5-0,6 млн руб.

Таблица А.3 – Таксы для исчисления размера вреда от сброса органических и неорганических вредных (загрязняющих) веществ в водные объекты (H_i)

№ п/п	Вещества с ПДК в интервале, мг/дм ³	H_i , тыс. руб./т
1.	Более 40	5
2.	5,0 - 39,9	10
3.	2,0 - 4,9	170
4.	0,2 - 1,9	280
5.	0,06 - 0,19	510
6.	0,02 - 0,05	670
7.	0,006 - 0,019	4 350
8.	0,003 - 0,005	4 800
9.	0,001 - 0,002	12 100
10.	Менее 0,001 - 0,0007	240 100
11.	От 0,00008 и менее	2 960 000
12.	Взвешенные вещества	30

Примечание. 1. В случае одновременного использования водного объекта (его участка) для различных целей или использования водного объекта (его участка), имеющего различные значения (назначения), для состава и свойств их вод принимаются наиболее жесткие нормы качества воды водного объекта (его участка) из числа установленных.

2. Если значение предельно допустимой концентрации вредного (загрязняющего) вещества находится в промежутке между крайними значениями соседних интервалов, то ее отнесение к одному из них производится на основании применения правил математического округления:
 - если отбрасывается цифра меньше 5, то предпоследняя цифра остается без изменения;
 - если отбрасывается цифра больше 5, то предпоследняя цифра увеличивается на единицу;
 - если отбрасывается цифра 5, то предпоследняя цифра должна остаться или стать четной.

Для расчета размера вреда, причиненного водному объекту (ручей, впадающий в Альметьевское водохранилище) в результате разлива нефти, произошедшего весной, на территории ООО «Карбон-Нефтесервис». При аварии в водный объект попала нефть в количестве 150 г. Время принятия мер по ликвидации составило 20 часов.

Определим коэффициент $K_{ВГ}$, который учитывает природно-климатические условия в зависимости от времени года. По условию авария произошла в весенний период, следовательно $K_{ВГ}$ составит 1,25.

Далее определяем коэффициент K_B , который учитывает экологические состояние водных объектов, в которые в результате аварии попали загрязняющие вещества. Ручей впадает в Альметьевское водохранилище, примем $K_B=1,430$. Следует учесть, что данный коэффициент увеличивается в случае, причиненного вреда ручью, в 1,3 раза.

Коэффициент индексации $K_{ИН}$, принимается на уровне накопленного к периоду исчисления размера вреда индекса-дефлятора по отношению к 2007 году. Для расчета коэффициента $K_{ИН}$ необходимо использовать данные, приведенные Минэкономразвития России в прогнозах социально-экономического развития Российской Федерации (приложение «Дефлятор базовый», данные берутся из строки «Инвестиции в основной капитал за счет всех источников финансирования»).

При этом прогнозные показатели, устанавливаемые Минэкономразвития России, могут корректироваться, в связи с чем для определения $K_{ИН}$ обновленные значения индексов-дефляторов необходимо уточнять на официальном сайте Минэкономразвития России. Принимаем усреднённое весеннее значение 1.

Коэффициент $K_{ДЛ}$, учитывающий длительность негативного воздействия вредных (загрязняющих) веществ на водный объект при непринятии мер по его ликвидации. Все представленные вещества являются практически нерастворимыми в воде, имеются методы и технологии ликвидации. Время принятия мер

составляет 20 часов, следовательно, в соответствии с таблицей А.3, коэффициент принимаем равным 1,4.

H_i – такса для исчисления размера вреда при загрязнении в результате аварий водных объектов i -м вредным (загрязняющим) веществом определяется в зависимости от его массы ($M \cdot H_i$). При значении $M < 0,1$ т величина H_i определяется как $3,4 \cdot M$.

При этом такса для исчисления размера вреда для загрязнения нефтепродуктами рассчитывается

$$H_n = 3,4 \cdot 0,00015 = 0,00051 \text{ млн. руб.}$$

Подставим значения в формулу расчета ущерба:

$$У = 1,25 \cdot 1,41 \cdot 1,3 \cdot 1,4 \cdot 0,00051 = 1,603 \text{ млн. руб.} = 1603,9 \text{ тыс. руб.}$$

Таким образом приведенный расчет показал, что при аварийном попадании в ручей Альметьевского водохранилища нефти в количестве 0,150 т в весенний период, размер, причиненного вреда в случаях загрязнения в результате аварий водных объектов нефтью ООО «Карбон-Нефтесервис», составит 1,63 млн. рублей. В результате принятия мер по ликвидации разлива нефти через 20 часов достигалось снижение концентрации нефти от 1 мг/дм³ до 0,045 мг/дм³, что не превышает значение ПДК_{нефти}=0,1 мг/дм³. Следовательно, вред в результате ликвидации аварии на водном объекте предприятием ООО «Карбон-Нефтесервис» не причинен.

А.2 Исчисление размера вреда, причиненного водному объекту сбросом вредных (загрязняющих) веществ в составе сточных вод и (или) дренажных (в том числе шахтных, рудничных) вод

Для расчетов взяты коэффициенты, актуальные на дату проведения промышленных испытаний.

Исчисление размера вреда, причиненного водному объекту сбросом вредных (загрязняющих) веществ в составе сточных вод и (или) дренажных (в том числе шахтных, рудничных) вод, производится по формуле

$$Y = K_{BG} \cdot K_B \cdot K_{ИН} \cdot \sum_{i=1}^n H_i \cdot M_i \cdot K_{из},$$

где: Y - размер вреда, тыс. руб.;

K_{BG} - коэффициент, учитывающий природно-климатические условия в зависимости от времени года, определяется в соответствии с таблицей А.1;

K_B - коэффициент, учитывающий экологические факторы (состояние водных объектов), определяется в соответствии с таблицей А.2;

$K_{ИН}$ - коэффициент индексации, учитывающий инфляционную составляющую экономического развития;

H_i - таксы для исчисления размера вреда от сброса i -го вредного (загрязняющего) вещества в водные объекты определяются в соответствии с таблицей А.3, тыс. руб./т;

Масса сброшенного вредного (загрязняющего) вещества в составе сточных вод и (или) загрязненных дренажных (в том числе шахтных, рудничных) вод определяется

$$M_i = Q \cdot (C_{\phi i} - C_{ди}) \cdot T \cdot 10^{-6},$$

где: M_i - масса сброшенного i -го вредного (загрязняющего) вещества, т;

i - загрязняющее вещество, по которому исчисляется размер вреда;

Q - расход сточных вод и (или) загрязненных дренажных (в том числе шахтных, рудничных) вод, с превышением содержания i -го вредного (загрязняющего) вещества определяется по приборам учета, а при их отсутствии - расчетным путем в соответствии с методами расчета объема сброса сточных вод и их характеристик, м³/час;

$C_{\phi i}$ - средняя фактическая за период сброса концентрация i -го вредного (загрязняющего) вещества в сточных водах и (или) загрязненных дренажных (в том числе шахтных, рудничных) водах, определяемая по результатам анализов аккредитованной лаборатории как средняя арифметическая из общего количества результатов анализов (не менее 3-х) за период времени T , мг/дм³;

$C_{\text{д}i}$ - допустимая концентрация i -го вредного (загрязняющего) вещества в пределах норматива допустимого (предельно допустимого) сброса или лимита сброса при его наличии на период проведения мероприятий по снижению сбросов вредных (загрязняющих) веществ в водные объекты, мг/дм³;

Допустимая концентрация i -го вредного (загрязняющего) вещества в пределах норматива допустимого (предельно допустимого) сброса или лимита на сбросы при его наличии для организаций, осуществляющих водоотведение в соответствии с Федеральным законом «О водоснабжении и водоотведении», вносящих плату за негативное воздействие на окружающую среду, применяется с коэффициентом, равным 1,4 (кроме случаев аварийного и залпового сброса сточных вод).

В случае, если установлено, что фоновая концентрация i -го вредного (загрязняющего) вещества в воде водного объекта превышает допустимую концентрацию, для расчета применяется значение фоновой концентрации.

T - продолжительность сброса сточных вод и загрязненных дренажных (в том числе шахтных, рудничных) вод с повышенным содержанием вредных (загрязняющих) веществ, определяемая с момента обнаружения сброса и до его прекращения, час;

10^{-6} - коэффициент перевода массы вредного (загрязняющего) вещества в т.

Коэффициент индексации $K_{ИН}$, учитывающий инфляционную составляющую экономического развития, принимается на уровне накопленного к периоду исчисления размера вреда индекса-дефлятора по отношению к 2007 году, который определяется как произведение соответствующих индексов-дефляторов по годам по строке «инвестиций (капитальных вложений) за счет всех источников финансирования».

Коэффициент $K_{ИЗ}$, учитывающий интенсивность негативного воздействия вредных (загрязняющих) веществ на водный объект, устанавливается в зависимости от кратности превышения фактической концентрации вредного (загрязняющего) вещества при сбросе на выпуске сточных, дренажных (в том числе шахтных, рудничных) вод над его фоновой концентрацией в воде водного объекта. Указанный коэффициент принимается в размере:

рассчитанной кратности превышения для вредных (загрязняющих) веществ I - II классов опасности;

для вредных (загрязняющих) веществ III - IV классов опасности:

равном 1 при превышениях до 10 раз;

равном 2 при превышениях более 10 и до 50 раз;

равном 5 при превышениях более 50 раз.

Размер вреда, исчисленный согласно пункту 11 настоящей Методики, уменьшается на величину фактической оплаты сверхнормативного или сверхлимитного (при его наличии) сброса вредных (загрязняющих) веществ, которая рассчитывается исходя из массы вредных (загрязняющих) веществ, учитываемых за период времени, принятый при оценке вреда.

Предприятие ООО НПП «Экоэнергомаш» произвело сброс сточных вод в р. Волга с превышением норматива допустимого сброса (предельно допустимого сброса) вредных (загрязняющих) веществ. Меры по ликвидации загрязнения не

принимались. Лимит сброса вредных (загрязняющих) веществ не устанавливался. Расход сброса сточных вод составил 20 м³/час, продолжительность сброса - 16 часов

Масса вредных (загрязняющих) веществ определяется по формуле:

$$M_i = Q \cdot (C_{\phi i} - C_{дi}) \cdot T \cdot 10^{-6},$$

где: $Q = 20$ м³/ч;

$C_{\phi i}$ - за период сброса средняя фактическая концентрация вредных (загрязняющих) веществ в сточных водах составила:

по нефти = 6 мг/дм³, что превышает допустимую концентрацию в 60 раз;

$C_{дi}$ - допустимая концентрация вредного (загрязняющего) вещества в соответствии с НДС (ПДС) равняется фоновой и составляет:

по нефти = 0,1 мг/дм³

Отсюда, масса сброшенных вредных (загрязняющих) веществ составляет:

по нефти:

$$M_i = 20 \cdot (6 - 0,1) \cdot 16 \cdot 10^{-6} = 0,001888 \text{ т.}$$

Размер вреда определяется по формуле:

$$Y = K_{ВГ} \cdot K_{В} \cdot K_{ИИ} \cdot \sum_{i=1}^n H_i \cdot M_i \cdot K_{ИЗ},$$

где: H_i - такса для исчисления размера вреда от загрязнения водных объектов в соответствии с таблицей А.3:

по нефти = 510 тыс. руб.;

$K_{ВГ}$ - в соответствии с таблицей А.1 .равен 1,25;

$K_{В}$ - в соответствии с таблицей А.2 . равен 1,41;

$K_{ИИ}$ - .равен 2,4;

$K_{ИЗ}$ - так как превышение концентрации нефти в воде составило превышение 6/0,1 = 60 раз, то $K_{ИЗ}$ по нефти = 5;

Отсюда, размер вреда по сброшенным вредным (загрязняющим) веществам составляет:

по нефти:

$$Y = 1,25 \cdot 1,41 \cdot 2,4 \cdot 510 \cdot 0,001888 \cdot 5 = 21,6 \text{ тыс. руб.}$$

На предприятии ООО НПП «Экоэнергомаш» (г. Казань, Республика Татарстан) проведена замена АУ на комбинированную загрузку из термически- (ТПОЗО) и кислото- (ПОЗО+H₂SO₄) обработанных ПОЗО, взятых в соотношении ТПОЗО : ПОЗО+ H₂SO₄ : ТПОЗО = 2:3:2. Остаточная концентрация НП в очищенной воде в результате составила 0,02 мг/дм³. В этом случае превышения по значению ПДК_{нефти} =0,1 мг/дм³ не обнаружено. Следовательно, нет вреда от сброса сточных вод ООО НПП «Экоэнергомаш».

А.3. Расчет размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды

Исчисление в стоимостной форме размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды, осуществляется по формуле :

$$УЩ = УЩ_{ОТХ} + УЩ_{перекр},$$

где $УЩ$ - общий размер вреда, причиненного почвам (руб.);

$УЩ_{ОТХ}$ - исчисление в стоимостной форме размера вреда в результате порчи почв при их захламлении, возникшего при складировании на поверхности почвы или почвенной толще отходов производства и потребления, осуществляется по формуле:

$$УЩ_{ОТХ} = \sum_{i=1}^n (M_i \cdot T_{отл}) \cdot K_{исп},$$

где M_i - масса отходов с одинаковым классом опасности (тонна);

n - количество видов отходов, сгруппированных по классам опасности в пределах одного участка, на котором выявлено несанкционированное размещение отходов производства и потребления;

$T_{отл}$ - такса для исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды, в результате порчи почв при их захламлении, определяется согласно таблице А.4.

Таблица А.4 – Такса для исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды, в результате порчи почв при их захламлении

Класс опасности i-го вида от- хода*	I	II	III	IV	V
Такса (руб./тонна)	35000,0	30000,0	20000,0	5000,0	4000,0

$K_{исп}$ - показатель, учитывающий категорию земель и вид разрешенного использования земельного участка, который определяется следующим образом:

- для земель особо охраняемых природных территорий, земель природоохранного назначения, особо ценных земель, в пределах которых имеются природные объекты и объекты культурного наследия, представляющие особую научную, историко-культурную ценность - 2;

- для сельскохозяйственных угодий в районах Крайнего Севера, представляющих собой мохово-лишайниковые оленьи пастбища, в составе земель сельскохозяйственного назначения - 1,9;

- для водоохраных зон в составе земель всех категорий - 1,8;

- для иных сельскохозяйственных угодий в составе земель сельскохозяйственного назначения - 1,6;

- для земель лесного фонда и земель иных категорий, на которых располагаются леса - 1,5;

- для земель населенных пунктов за исключением земельных участков, отнесенных в соответствии с градостроительными регламентами к производственным зонам, зонам инженерных и транспортных инфраструктур, зонам специального назначения, зонам военных объектов, - 1,3;

- для земель остальных категорий и видов разрешенного использования - 1,0.

Если вред почвам причинен на землях нескольких категорий и видов разрешенного использования, которые расположены в пределах одной территории, то в расчетах используется величина показателя, учитывающего категорию земель и вид разрешенного использования земельного участка ($K_{исп}$), с максимальным значением.

$УЩ_{перекр}$ - исчисление в стоимостной форме размера вреда в результате порчи почв при перекрытии ее поверхности, возникшего при перекрытии искусственными покрытиями и (или) объектами (в том числе линейными) осуществляется по формуле:

$$УЩ_{перекр} = S \cdot T_x \cdot K_r \cdot K_{ИСП},$$

где S - площадь загрязненного участка, м²;

T_x - такса для исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды, при загрязнении почв определяется согласно таблице А.5 (руб./кв.м);

Таблица А.5 – Таксы для исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды, при загрязнении, порче и уничтожении плодородного слоя почв

Приуроченность участка распространения почв, которым причинен вред, к лесорастительным зонам* и земельным участкам, расположенным севернее зоны притундровых лесов и редкостойной тайги	Таксы (руб./м ²)
Земельные участки, расположенные севернее зоны притундровых лесов и редкостойной тайги	1000
Зона притундровых лесов и редкостойной тайги	900
Таежная зона	500
Зона хвойно-широколиственных лесов	400
Лесостепная зона	500
Степная зона	600
Зона полупустынь и пустынь	550
Зона горного Северного Кавказа и горного Крыма	700
Южно-Сибирская горная зона	700

K_r - показатель, учитывающий глубину загрязнения, порчи почв при перекрытии ее поверхности искусственными покрытиями и (или) объектами (в том числе линейными). Величина показателя определяется следующим образом: при глубине загрязнения почв до 20 см K_r принимается равным 1; до 50 см K_r принимается равным 1,3; до 100 см K_r принимается равным 1,5; до 150 см K_r принимается равным 1,7; до 200 см K_r принимается равным 2,0; более 200 см K_r принимается равным 2,5.

Исчисление в стоимостной форме размера вреда, причиненного почвам
как объекту охраны окружающей среды

При складировании растительных отходов на территории элеваторов Республики Татарстан согласно таблицам 1.2 и 1.3 в течение года накапливается в среднем ПОЗК 197829,2 т, а на урбанизированных территориях ЛО – 15,8833 т. Учитывая плотности ЦСО (ПОЗК – 0,15 т/м³, а ЛО – 0,08 т/м³) при складировании отходов высотой 0,05 м площадь складирования составит для ПОЗК $S=26\ 377\ 222\ \text{м}^2$, а ЛО – 3 972 083 м².

Размер вреда в стоимостной форме в результате порчи почв при их захлавлении, возникшего при складировании на поверхности почвы или почвенной толще отходов производства и потребления, $УЩ_{отх}$.

Таксы для исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды, в результате порчи почв при их захлавлении таблица А.4.

ПОЗК относится к V классу опасности – $T_{отл}$ 4000 руб/т, а ЛО с урбанизированных территорий к IV – $T_{отл}$ 5000 руб/т.

$K_{исп}$ - для иных сельскохозяйственных угодий в составе земель сельскохозяйственного назначения - 1,6;

- для земель населенных пунктов за исключением земельных участков, отнесенных в соответствии с градостроительными регламентами к производственным зонам, зонам инженерных и транспортных инфраструктур, зонам специального назначения, зонам военных объектов, - 1,3.

$$УЩ_{отх} = (197\ 829,2 \cdot 4000 \cdot 1,6) + (15\ 888,33 \cdot 5000 \cdot 1,3) = 1370 \text{ млн. руб.}$$

Расчет размера вреда в результате порчи почв при перекрытии ее поверхности, возникшего при перекрытии искусственными покрытиями и (или) объектами (в том числе линейными):

$$УЩ_{перекр} = S \cdot T_x \cdot K_r \cdot K_{исп},$$

$T_x = 500 \text{ руб./м}^2$ для лесостепной зоны, 600 руб./м^2 – степной зоны.

Величина показателя определяется следующим образом: при глубине загрязнения почв до 20 см K_r принимается равным 1.

$K_{исп}$ – для иных сельскохозяйственных угодий в составе земель сельскохозяйственного назначения - 1,6; - для земель населенных пунктов за исключением земельных участков, отнесенных в соответствии с градостроительными регламентами к производственным зонам, зонам инженерных и транспортных инфраструктур, зонам специального назначения, зонам военных объектов, - 1,3.

$$УЩ_{перекр} = 26\,377\,222 \cdot 500 \cdot 1 \cdot 1,6 + 3\,972\,0183 \cdot 600 \cdot 1 \cdot 1,3 = 27\,904 \text{ млн. руб.}$$

Исчисление в стоимостной форме размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды составит:

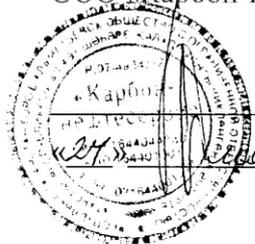
$$УЩ = 1370 + 27904 = 29\,274 \text{ млн. руб.}$$

В результате предложенных технических решений по утилизации ЦСО для получения ПСМ с заданными свойствами для очистки водных сред от нефти и ИМ, то есть полная переработка ПОЗК и ЛО, приведет к предотвращению вреда почвам в результате деятельности сельхозпредприятий и урбанизированной территории Республики Татарстан, что снизит геоэкологическую нагрузку на окружающую среду.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор
ООО «Карбон-нефтесервис»

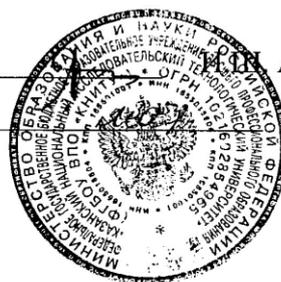


Р.А. Рамазанов

2012 г.

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор ФГБОУ ВПО КНИТУ
по научной работе, профессор



И.И. Абдуллин

2012 г.

А К Т

**промышленных испытаний опытной партии зерновых отходов
(плодовых оболочек овса) для удаления нефти с водной поверхности
малой дебетности**

Проведены испытания плодовых оболочек овса для удаления разливов нефти с водной поверхности водоисточников малой дебетности. В настоящее время одной из проблем является удаление НП с малых водоисточников, таких как ручьи, малые реки и т.д. При загрязнении последних стандартные методы улова, такие как боновые заграждения, нефтеловушки неприемлемы и нефть беспрепятственно попадает в водоисточники большой дебетности.

Для снижения антропогенной нагрузки, вызванной проливами на водные объекты нефти необходимо организовать удаление последней на малых водоисточниках. Для решения данной задачи были проведены полупромышленные испытания плодовых оболочек овса в качестве СМ для улавливания нефти с водной поверхности безымянного ручья в зоне действия ООО «Карбон-нефтесервис».

На поверхность ручья была пролита нефть. Ручей перекрывался испытуемым сорбционным материалом массой 1,5 кг в марлевой оболочке в виде

подушки размерами 1 м × 1 м × 0,05 м. Верхняя часть испытуемого образца на 0,1 м поддерживалась выше уровня воды, не допуская перелива водного потока через верхний край. При прохождении нефтезагрязненного водного потока через слой СМ наблюдалось улавливание нефти. Отбор проб на содержание нефтепродуктов производился выше 1 м и ниже 1 м места установки в воде фильтрующего элемента.

Концентрация нефти в воде выше точки заграждения составила 1 мг/л, ниже – 0,045 мг/л.

Таким образом, показано, что с помощью простейшего устройства, состоящего из подушки с набивкой из отходов зерноперерабатывающей промышленности, возможна локализация разливов нефти на малых водоисточниках, где неприменимы стандартные способы очистки водных объектов от НП.

От ООО «Центр МПТ»

Первый зам директора - гл. инженер

 Н.П. Горбунов

Зам. главного инженера по ПБ и ОТ

 С.И. Трофимов

от ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

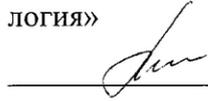
Заведующий кафедрой «Инженерная экология», д. т. н., профессор

 И.Г. Шайхиев

Доцент кафедры «Инженерная Экология», к. т. н.

 С.В. Степанова

Аспирант кафедры «Инженерная экология»

 В.А. Доможиров

ПРИЛОЖЕНИЕ В

«УТВЕРЖДАЮ»

/Проректор КНИТУ

по научной работе,

профессор



Абдуллин И. Ш.

2012 г.

АКТ

**испытаний отходов зернопереработки (семенных оболочек пшеницы)
для очистки малолетних водоисточников, находящихся в зоне
деятельности ЗАО «Предприятие Кара Алтын»**

Нефть, газовый конденсат и продукты их переработки являются одними из главных техногенных загрязнений окружающей среды в силу чрезвычайно обширного токсического воздействия на биосферу.

При заправке автотранспорта происходит 50% проливов, при сливе нефтепродуктов из автоцистерн – 25, при обслуживании и ремонте технического оборудования – 20, из-за неисправности оборудования – 15, а в других случаях – 10%. Эффективность борьбы с проливами и утечками горючего в значительной степени зависит от своевременной их локализации и недопущении попадания нефтепродуктов в окружающую природную среду.

В настоящее время существуют механические, физические и физико-химические методы ликвидации последствий аварийных загрязнений. Однако мировой опыт решения данной проблемы показывает, что наиболее эффективным, особенно в первые часы после аварии, является применение сорбционных технологий, позволяющее быстро локализовать нефтяное загрязнение. Сорбционный метод очистки характеризуется следующими преимуществами:

- возможность удаления загрязнений различной природы и химической устойчивости практически до любой остаточной концентрации;
- отсутствие вторичных загрязнений;
- хорошая управляемость процессом.

При выборе сорбционного материала большое внимание уделяется его характеристикам, а также стоимости изготовления и доступности сырьевой базы.

В этой связи проводилось исследование возможности применения отходов злаковых культур - семенных оболочек пшеницы, для удаления нефти с поверхности водного биотопа - лужи размером 2,0×2,5×1,75 м. Для имитации аварийного разлива на поверхность лужи наливалась нефть концентрацией 6 г/л. Далее с целью ликвидации последствий загрязнения на поверхность малого водоема накладывался мат из ватной оболочки размером 1,5×1,5×0,05 м с использованием в качестве наполнителя семенных оболочек пшеницы. Время контактирования составило 30 минут. После удаления сорбционного материала наблюдалось визуально значительное уменьшение нефти на водной поверхности лужи, а концентрация нефти в воде составила 0,046 мг/л.

Результаты промышленных испытаний показали, что предложенный отход способствует снижению содержания нефти до значения, не превышающего предельно допустимые нормы. На основании проделанной работы можно рекомендовать для очистки и доочистки поверхностных водных объектов, особенно малобитных, где затруднительно применение традиционных сорбентов.

От ЗАО «Предприятие Кара Алтын»

Алтын»

Гл.инженер

Начальник ЦДНГ

Гл. механик



Саттаров А.И.

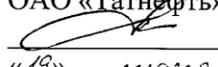
Морозов Д.В.

Чернов Е.Д.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

«УТВЕРЖДАЮ»

Главный инженер
НГДУ «Азнакаевскнефть»
ОАО «Татнефть»

 Файзуллин Р.Н.
«19» ноябрь 2013 г.



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор ФГБОУ ВПО КНИТУ
по научной работе,
профессор

 Абдуллин И. Ш.
«19» ноябрь 2013 г.



АКТ

**применения сорбционных испытаний отходов переработки ячменя для очистки
поверхностных вод, находящихся в зоне деятельности НГДУ
«Азнакаевскнефть» ОАО «Татнефть» им. В. Д. Шашина**

Республика Татарстан относится к числу важнейших минерально-сырьевых регионов Российской Федерации. Основным полезным ископаемым РТ является нефть. На базе разведанных запасов созданы и функционируют мощные нефтедобывающий и нефтехимический комплексы, являющиеся основными источниками загрязнения нефтепродуктами. Последние попадают в окружающую среду в результате аварийных разливов в системах перекачки и транспортировки, на нефтяных терминалах и нефтебазах, в хранилищах нефтепродуктов, на автозаправочных комплексах и станциях. В связи с вышесказанным важной и актуальной задачей видится усовершенствование ресурсосберегающих технологий и методов очистки от загрязнений от нефтепродуктов, позволяющих понизить антропогенную нагрузку на объекты окружающей среды и снизить себестоимость продуктов за счет количества реагентов и электроэнергии.

Из существующих методов очистки нефтезагрязненных вод предпочтение отдается сорбционным методам, обладающих рядом преимуществ, в частности, возможностью использования для очистки интенсивных нефтяных загрязнений, регенерации и повторного применения сорбционных материалов, достижением высокой степени очистки и др.

В связи с вышеизложенным, в лаборатории кафедры Инженерной экологии КНИТУ исследовано, а на Нефтегазодобывающем управлении «Азнакаевскнефть» ОАО «Татнефть им. В.Д. Шашина», опробовано использование в качестве сорбционного материала для удаления нефтепродуктов с поверхностных вод отходов переработки ячменя – плодовых оболочек зерен ячменя (ПОЗЯ).

Испытания проводились на водном объекте (ручей без названия) в зоне деятельности НГДУ:

- 1) ручей был перекрыт испытуемой установкой, состоящей из полимерной сетки, размером 1 м × 0,25 м × 0,5 м, набитой исследуемым сорбционным материалом, весом 3,1 кг. Верхняя часть испытуемого образца поддерживалась выше уровня воды, не допуская перелива ручья. Отбор проб на содержание нефтепродуктов производился выше 1 м и ниже 1 м места установки в воде

полученной конструкции. Концентрация нефтепродуктов до прохождения ручья через исследуемый сорбент составляла 1 г/дм^3 , после – $1,6 \text{ мг/дм}^3$.

- 2) очистка водного объекта проводилась согласно п.1. Установка, набивалась исследуемым СМ, обработанным высокочастотной плазмой в атмосфере смеси пропан-бутан 70:30 в режиме $P=26.6 \text{ Па}$, $I_a=0.6 \text{ А}$, $U_a=2.5 \text{ кВ}$, $t=600 \text{ с}$, $Q=0.06 \text{ г/с}$. Концентрация нефтепродуктов до прохождения ручья через исследуемый сорбент составляла 1 г/л , после – $0,5 \text{ мг/л}$.

Результаты промышленных испытаний показали, что при использовании ПОЗЯ в качестве сорбционной загрузки нефтеулавливающих конструкций содержание нефтепродуктов снижается в 625 раз; при использовании плазмообработанных ПОЗЯ – в 2000 раз. На основании проделанной работы можно рекомендовать для очистки и доочистки поверхностных вод от нефтепродуктов совместно с нефтеулавливающими сооружениями, имеющимися в эксплуатации у нефтяников, установок с использованием плодовых оболочек зерен ячменя.

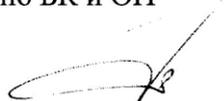
**От НГДУ «Азнакаевскнефть» ОАО
«Татнефть» им. Шашина**

Главный технолог



Сахапов Н.Н.

Заместитель главного инженера
по БК и ОП



Фархутдинов А.Б.

От КНИТУ

Заведующий кафедрой Инженерной
экологии, д. т. н.



Шайхиев И. Г.

Доцент кафедры Инженерной экологии,
к. т. н., доцент



Степанова С. В.

Аспирант кафедры Инженерной экологии



Кондаленко О. А.

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор
ООО «ТатНефтеСервис»

(Ахметвалеев Р.М.)

2015 г.

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор ФГБОУ ВПО
КНИТУ «ИТЭМ»

Д.Т.А. профессор

Абдуллин И. А.

2015 г.



АКТ

**промышленных испытаний по применению листового опада в качестве
загрузки в сооружениях для удаления плавающих нефтепродуктов с
поверхности водных объектов**

Развитие промышленности, транспорта, энергетики и индустриализация сельского хозяйства привели к тому, что антропогенное воздействие на окружающую среду резко возросло и носит катастрофический характер. Большую роль на окружающую среду оказывает нефтедобывающая и нефтеперерабатывающая промышленность, т.к. загрязнение происходит на всех этапах «большого пути» нефти – от разведки и бурения до захоронения и утилизации нефтяных отходов. Последние попадают в окружающую среду в результате аварийных разливов в системах перекачки и транспортировки, на нефтяных терминалах и нефтебазах, в хранилищах нефтепродуктов (НП), на автозаправочных комплексах и станциях. В связи с вышесказанным важной и актуальной задачей является усовершенствование ресурсосберегающих технологий и методов очистки от загрязнений от НП, позволяющих понизить антропогенную нагрузку на объекты окружающей среды. Из существующих методов очистки нефтезагрязненных вод предпочтение отдается сорбционным, обладающим рядом преимуществ, в частности, возможностью использования для очистки интенсивных нефтяных загрязнений, достижением высокой степени очистки, возможность использования новых экономически выгодных сорбционных материалов и др.

В этой связи, в лаборатории кафедры Инженерной экологии ФГБОУ ВПО КНИТУ исследовано, а на ООО «ТатНефтеСервис», опробовано использование в качестве сорбционного материала отхода от уборки городских территорий – листового опада для удаления пленок нефти с водной поверхности.

Испытания проводились на водном объекте (ручей без названия) в зоне деятельности ООО «ТатНефтеСервис»:

1) ручей был перекрыт испытуемой установкой, состоящей из двух последовательно расположенных полимерных сеток, размерами 1 м × 0,25 м × 0,05 м, заполненными исследуемым СМ, весом 1 кг каждая. Размеры бонового заграждения соответствовали или были несколько больше ширины природного водного объекта. Верхняя часть испытуемого образца поддерживалась выше уровня воды с помощью пенопластовой вставки, не допуская перелива ручья через верхнюю

часть. Отбор проб на содержание нефтепродуктов производился выше 1 м и ниже 1 м места установки в воде полученной конструкции. Концентрация нефтепродуктов до прохождения ручья через исследуемый СМ составляла $997,4 \text{ мг/дм}^3$, после – $2,3 \text{ мг/дм}^3$;

2) очистка водного объекта проводилась согласно п.1. Установка набивалась исследуемым СМ, обработанным высокочастотной плазмой в атмосфере смеси газов аргона и пропана в соотношении 70:30 в режиме $P=26,6 \text{ Па}$, $I_a=0,5 \text{ А}$, $U_a=7,5 \text{ кВ}$, $t=60 \text{ с}$, $Q=0,06 \text{ г/с}$. Концентрация нефтепродуктов до прохождения ручья через исследуемый сорбционный материал составляла $996,8 \text{ мг/дм}^3$, после – $0,9 \text{ мг/дм}^3$.

На основании проделанной работы можно рекомендовать листовый опад в качестве загрузки в нефтеулавливающих боновых сооружениях для удаления плавающих нефтепродуктов с поверхности водных объектов.

От ООО «ТатНефтеСервис»:

Главный инженер
Горохов Ю.Д.



Заместитель главного инженера
по ПБ и ОТ
Гареев Ф.З.



Ведущий геолог

Гнутов Н.Н.



От Казанского национального исследовательского технологического университета:

Заведующий кафедрой «Инженерная экология», д. т. н., доцент

Шайхиев И. Г

Доцент кафедры «Инженерная экология», к. т. н., доцент

Степанова С. В.

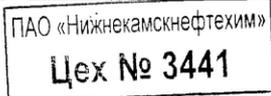
Аспирант кафедры «Инженерная экология»

Алексеева А.А.

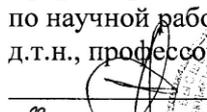
ПРИЛОЖЕНИЕ Е

«УТВЕРЖДАЮ»

Главный инженер УВК и ОСВ
ПАО «Нижнекамскнефтехим»

 _____ Н.Г. Нафиков
 «20» _____ 2020 г.


«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор ФГБОУ ВО КНИТУ
по научной работе,
д.т.н., профессор

 _____ Сабирзянов А.Н.
 «20» _____ 2020г.


АКТ
промышленных испытаний
лигноцеллюлозосодержащих сорбционных материалов
для очистки производственных сточных вод
ПАО «Нижнекамскнефтехим»

В Республике Татарстан одной из отраслей экономики, загрязняющей поверхностные водные объекты, относится химическая (в т. ч. нефтехимическая), вклад её составляет 18,3 %, при этом на ПАО «Нижнекамскнефтехим» приходится 15 %.

Таким образом, важной и актуальной задачей видится усовершенствование существующей технологии очистки производственных сточных вод путем внедрения новых адсорбционных материалов на стадии механической очистки, позволяющих снизить нагрузку на биологические очистные сооружения предприятия.

В связи с вышеизложенным, в лаборатории кафедры инженерной экологии КНИТУ исследовано, а на очистных сооружениях (ЦЕХ) ПАО «Нижнекамскнефтехим» опробовано использование в качестве адсорбционных материалов – образцов плодовых оболочек зерен пшеницы (ПОЗП), модифицированных в 1 % растворе серной кислоты в течение 60 минут (ПОЗП+ H₂SO₄) и термически обработанных при температуре 150±10 °С в течение 30 минут (Т ПОЗП), – в виде фильтрующих касет для удаления загрязняющих веществ из производственных сточных вод путем модернизации конструкции усреднителей перед биологическими очистными сооружениями с целью снижения нагрузки на биоценоз активного ила. Кассета представляет собой металло-полиэтиленовый каркас, заполненный ЛЦСМ, размером 1500×1500×4200 мм. Результаты проведенных испытаний по предварительной очистке производственных сточных вод ПАО «Нижнекамскнефтехим» после усреднения с добавлением адсорбционно-фильтрующей загрузки на основе ЛЦСМ представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты очистки химически загрязненных сточных вод ПАО «Нижекамскнефтехим» СМ на основе ЛЦСМ

Показатель	Размерность	СВ _{исх}	ПОЗП+ H ₂ SO ₄	ТПОЗП
Fe _{общ}	мг/дм ³	3,136	2,688	2,912
Ni ²⁺	мг/дм ³	0,033	0,0159	0,0017
Cu ²⁺	мг/дм ³	0,061	0,0057	0,0015
Zn ²⁺	мг/дм ³	0,062	0,000	0,0153
Нефть	мг/дм ³	0,332	0,024	0,154
ХПК	Мг О/дм ³	352,8	1803,2	235,2

Положительные качества предлагаемого устройства позволяют решить поставленную задачу, что предопределяет его широкое использование для очистки сточных вод на стадии механической очистки с целью снижения нагрузки на биологические очистные сооружения или сброса в канализацию на предприятиях химической и нефтехимической отрасли промышленности, кроме того отмечено, снижение запаха с 5 баллов до 2. Увеличение значения ХПК не влияет на токсичность сточных вод, способствуя снижению данного параметра за счет перехода в водную фазу биологически активных веществ из адсорбционных материалов, которые благоприятно влияют на ход протекания последующей биологической очистки.

На основании проделанной работы можно рекомендовать для снижения нагрузки на биологические очистные сооружения модификацию конструкции усреднителей ПАО «Нижекамскнефтехим» путем установки фильтрующих касет, заполненных модифицированными ПОЗП, при очистке производственных сточных вод.

От ПАО «Нижекамскнефтехим»

Начальник Исследовательской лаборатории сточных вод ПАО «Нижекамскнефтехим»

В.Н. Никонова

Начальник лаборатории по контролю биологических очистных сооружений

И.А. Курудимова

Начальник биологических очистных сооружений цех № 3406 УВК и ОСВ ПАО «Нижекамскнефтехим»

М.В. Романов

От ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Заведующий кафедрой «Инженерная экология», д. т. н., доцент

И. Г. Шайхiev

Доцент кафедры «Инженерная экология», к. т. н., доцент

С. В. Степанова

Студент гр. 1271-32

Е.С. Николаева

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор
ООО «Гальванические покрытия»



Матвеев В. В.

«30» сентября 2020 г.

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор ФГБОУ ВО КНИТУ
по научной работе,
д.т.н., профессор

Копылов А. Ю.

«30» сентября 2020 г.



АКТ

полупромышленных испытаний
по применению химически модифицированных образцов
плодовых оболочек зерен овса для очистки сточных вод
ООО «Гальванические покрытия»

На основании проведенных экспериментов в лабораторных условиях на кафедре инженерной экологии ФГБОУ ВО КНИТУ, в дальнейшем проведены полупромышленные испытания по использованию химически модифицированных образцов плодовых оболочек зерен овса в качестве адсорбента для очистки сточных вод предприятия ООО «Гальванические покрытия» (г. Чистополь, Республика Татарстан).

В настоящее время очистка сточных вод ООО «Гальванические покрытия» осуществляется по стандартной технологии: сточные воды из гальванических ванн, содержащие ионы металлов, собираются в емкость, после накопления определенного объема они подаются в смеситель, в который поступает 10 % - ный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$, далее в отстойнике происходит расслоение на осветленную воду и осадок. На данной стадии очистки образуется большое количество гальванического шлама, состоящего из гидроксидов металлов и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который имеет свои недостатки: трудности при хранении, приготовлении и дозировке раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$, технологические трудности, связанные с забиванием трубопроводного и запорного оборудования. Далее, очищенные гальваностоки поступают в смеситель для разбавления с хозяйственно бытовыми и промышленно ливневыми стоками и сливаются в общезаводской коллектор на городские биологические очистные сооружения.

Для проведения промышленных испытаний, 1 м³ сточных вод, содержащих ионы металлов в следующих концентрациях (на момент проведения эксперимента): $\text{Zn}^{2+} = 3,1 \text{ мг/дм}^3$; $\text{Ni}^{2+} = 3,4 \text{ мг/дм}^3$; $\text{Cu}^{2+} = 3,8 \text{ мг/дм}^3$; $\text{Fe}^{3+} = 1,6 \text{ мг/дм}^3$, заливался в емкость объемом 2 м³. Далее в нее загружалось 10 кг модифицированных 1 % раствором серной кислоты плодовых оболочек зерен овса. Полученная масса перемешивалась в течение 1 часа, после фильтрования очищенная вода анализировалась на остаточное содержание ионов металлов: $\text{Zn}^{2+} = 0,024 \text{ мг/дм}^3$; $\text{Ni}^{2+} = 0,223 \text{ мг/дм}^3$; $\text{Cu}^{2+} = 2,38 \text{ мг/дм}^3$; $\text{Fe}^{3+} = 0,358 \text{ мг/дм}^3$.

Параллельно проведен эксперимент с использованием 10 % раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Проведенными анализами найдено, что содержание ионов в данном случае составило, мг/дм³: $\text{Zn}^{2+} = 0,248$; $\text{Ni}^{2+} = 0,19$; $\text{Cu}^{2+} = 0,7$; $\text{Fe}^{3+} = 0,4$.

Наряду с методами химического анализа проведен анализ токсичности сточной воды ООО «Гальванические покрытия» с использованием метода биотестирования. В качестве тест-объекта использовался вид *Ceriodaphnia affinis*, отно-

сящийся к низшим ракообразным. Данная методика основана на определении смертности *Ceriodaphnia affinis* при воздействии токсических веществ, присутствующих в водных растворах, в течение 48 часов.

Очевидно, что в сточной воде, не прошедшей очистку, порог токсичности выше, поскольку средняя доза вещества, вызывающая гибель половины тест-объектов испытываемой группы $LK_{50} = 0,31$ мл/дм³ ниже средней дозы воды, прошедшей очистку $LK_{50} = 0,44$ мл/дм³. Найдено, что кратность разбавления пробы сточной воды до очистки ($LP_{50} = 322$) ниже, чем после проведения адсорбции ИТМ исследуемым сорбционным материалом ($LP_{50} = 96$), что свидетельствует о снижении токсичности воды.

На основании проделанной работы можно рекомендовать для применения адсорбционный материал на основе модифицированных плодовых оболочек зерен овса для очистки вод от ионов металлов, что будет способствовать снижению концентрации загрязняющих веществ, при этом решается проблема утилизации гальваношлама.

ООО «Гальванические покрытия»

Главный технолог

Иванова А. М.

Начальник очистных сооружений

Харитонов А. В.

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Заведующий кафедрой «Инженерная экология», д. т. н., доцент

Шайхиев И. Г.

Доцент кафедры «Инженерная экология», к. т. н., доцент

Степанова С. В.

ПРИЛОЖЕНИЕ И

УТВЕРЖДАЮ
 Главный инженер
 филиала АО «КМПО» - ЗМЗ

 Карпов Ю.Г.
 «11» ноября 2016 г.



УТВЕРЖДАЮ
 Проректор ФГБОУ ВО
 «КНИТУ»

 Абдуллин И. А.
 «24» ноября 2016 г.



АКТ

**лабораторно-промышленных испытаний
 фильтрующего патрона с комбинированной загрузкой
 для очистки ливневых стоков от ионов тяжелых металлов**

Тяжелые металлы, ионы которых не подвергаются биодеструкции и аккумулируются в водоеме, занимают на сегодняшний день одно из первых мест среди опасных факторов в общем загрязнении окружающей среды.

Как показывает анализ природных вод, в последних наблюдается высокое содержание ионов железа в сравнении с другими ионами тяжелых металлов.

В настоящее время большое внимание уделяется внедрению различных методов очистки, не требующих больших вложений финансовых средств и не оказывающих негативного влияния на окружающую природную среду.

Одним из перспективных методов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов является адсорбция. Особый интерес при этом представляют сорбционные материалы растительного происхождения, содержащие в своем составе целлюлозу. Большие запасы, экономическая целесообразность использования, возобновляемая сырьевая база, наличие различных функциональных групп определяет преимущество использования таких реагентов.

В этой связи, в лаборатории кафедры инженерной экологии ФГБОУ ВО «КНИТУ» исследовано, а на территории филиала АО «КМПО» - Зеленодольский машиностроительный завод опробовано использование фильтрующего патрона с сорбционной загрузкой на основе смешанного листового опада различных пород деревьев для очистки ливневых стоков от ионов железа. На сегодняшний день

ливневые стоки предприятия не подвергаются очистке, а непосредственно сбрасываются на рельеф местности, тем самым нанося ущерб окружающей среде.

Фильтрующий патрон с комбинированной загрузкой устанавливается в люк колодца на опорное кольцо, как представлено на рисунке 1.

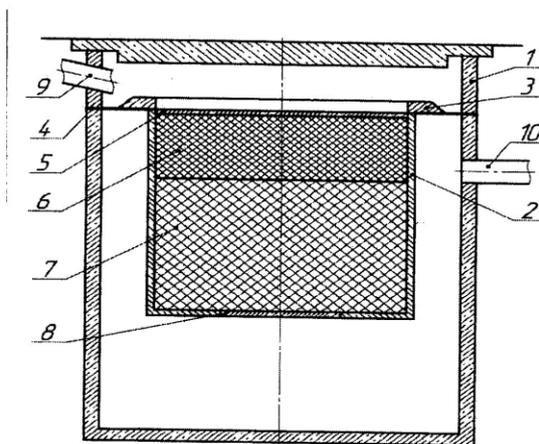


Рисунок 1 – Фильтрующий патрон с комбинированной загрузкой

В качестве сорбционной загрузки использовался опад смешанной листвы. Технологический процесс очистки происходит следующим образом: очищаемая вода через входной патрубок 9 попадает на решетку 5, закрывающую загрузку фильтрующего патрона 2, установленного на опорное кольцо 4 железобетонного колодца 1. Решетка обеспечивает очистку от крупных примесей: веток, частиц земли, песка, бытового мусора. Периодически решетки необходимо очищать вручную. С решеток вода самотеком поступает в верхнюю часть фильтрующего патрона 6, где происходит механическая очистка воды от крупных взвесей и пленок нефтепродуктов. Верхняя часть фильтрующего патрона заполнена полиэфирным волокном. Далее, ливневый сток, прошедший предварительную механическую очистку, поступает в нижнюю часть фильтр-патрона 7, заполненную предварительно измельченным опадом смешанной листвы. На стадии сорбционной очистки ливневые стоки обезвреживаются от ионов железа, а так же от поллютантов, обозначенных в таблице 1. Затем, после прохождения сорбционной загрузки очищенный сток, проходя через сетку 8, отводится через выходной патрубок 10.

В таблице 1 представлены результаты химического анализа ливневых стоков филиала АО «КМПО»-ЗМЗ до и после сорбционной очистки.

Таблица 1 – Концентрация загрязняющих веществ в ливневых стоках до и после сорбционной очистки

№ п/п	Содержание:	ПДС, мг/ дм ³	Результаты анализа, до очистки, мг/ дм ³	Результаты анализа, после сорбционной очистки, мг/ дм ³
1	ХПК, мгО ₂ /дм ³	-	20,1±7,84	472,4±15,48
2	Нитрит-ионов	0,025	0,0555±0,011	0,037±0,02
3	Нитрат-ионов	0,50	0,71±0,24	0,44±0,10
4	Ионов аммония	0,330	1,44±0,43	1,34±0,12
5	Хлорид-ионов	12,00	18,08±2,89	13,11±1,24
6	Сульфат-ионов	94,640	51,52±7,73	49,47±8,17
7	Нефтепродуктов	0,050	<0,05	<0,05
8	Ионов железа (общее)	0,009	0,145±0,035	0,0087±0,048
9	Ионов цинка	0,010	0,017±0,008	0,0079±0,011
10	Взвешенных веществ	5,00	7,00±2,1	1,10±0,01

На основании проведенного анализа можно отметить высокую эффективность сорбционного материала на основе листового опада в процессе очистки ливневых стоков предприятия. Концентрация ионов Zn(II) и Fe(общ.) снижается ниже нормативов предельно допустимого сброса. По другим рассматриваемым показателям также отмечается снижение концентрации.

Наряду с методами химического анализа проведен анализ токсичности ливневых стоков филиала до и после очистки. В качестве тест-объектов использовались микроорганизмы вида *Paramecium caudatum* и *Daphnia magna*.

В таблице 2 представлены результаты токсикологического контроля проб воды до и после процесса очистки.

Таблица 2 – Результаты токсикологического контроля

Наименование тест-объекта, методика измерения	Показатель токсичности, Кр ₅₀	
	Ливневые стоки до очистки	Ливневые стоки после очистки
<i>Paramecium caudatum</i> ПНД Ф 14.1:2:3.13-06	1,4	0
<i>Daphnia magna</i> ФР.1.39.2007.03222	1,4	2,5

Установлено, что показатель Kp_{50} при использовании тест-объекта *Paramecium caudatum* снижается до 0 для ливневых стоков после очистки.

На основании расхода ливневых стоков ($156 \text{ м}^3/\text{ч}$) установили время работы сорбционной загрузки до момента «проскока», а также технические характеристики очистного оборудования. Полученные результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Технические характеристики очистного оборудования

Расход, $\text{м}^3/\text{час}$	Время работы сорбционной загрузки, $\tau_{пр}$, ч	Диаметр фильтрующего патрона, мм		Высота фильтрующего патрона, мм		Диаметр опорного кольца, мм
		d	D (по фланцу)	H ₁	H ₂	
156,72	5054,17~7мес.	1780	1920	900	1200	2000

Подводя итоги проделанной работы можно рекомендовать листовую опад в качестве сорбционной загрузки комбинированного фильтрующего патрона для очистки ливневых стоков филиала АО «КМПО»-ЗМЗ.

От филиала АО «КМПО» - ЗМЗ

Инженер по охране окружающей среды ООТ и ОС

 Фарносова Е.Б.

Начальник хим. лаборатории ОМиС

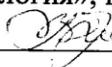
 Сидорова Н.В.

От ФГБОУ ВО «КНИТУ»:

Заведующий кафедрой «Инженерная экология», д. т. н., доцент

 Шайхиев И. Г

Доцент кафедры «Инженерная экология», к. т. н., доцент

 Степанова С. В.

Аспирант кафедры «Инженерная экология»

 Шаймарданова А.Ш.

ПРИЛОЖЕНИЕ К



420095 РТ г. Казань, ул. Восстания 100
НТЦ ОАО «Татнефтехиминвест-холдинг»
www.eemkzn.ru E-mail: ekoenergomash@mail.ru
ИНН 1654037219 / КПП 165501001
р/сч 40702810000470000935 в
Филиал «ГПБ» (ОАО) в г.Казани
Тел./ф.: +7 (843) 212 5307, 212 5306, 212 5305

Исх. № Д-032 от «12» мая 2021г.

Акт

о внедрении результатов научной работы
Степановой Светланы Владимировны

Настоящим актом подтверждаем, что на предприятии ООО НПП «Экоэнергомаш» проведены испытания по очистке вод от нефтепродуктов (исходной концентрацией $6,00 \text{ мг/дм}^3$) комбинированной загрузкой из термически- (ТПОЗО) и кислото- (ПОЗО+ H_2SO_4) обработанных плодовых оболочек зерен овса, взятых в соотношении ТПОЗО : ПОЗО+ H_2SO_4 : ТПОЗО = 2:3:2. Остаточная концентрация нефтепродуктов в очищенной воде составила $0,02 \text{ мг/дм}^3$.

Представленные образцы ТПОЗО и ПОЗО+ H_2SO_4 показали высокую эффективность очистки вод от нефтепродуктов и могут быть рекомендованы для применения на предприятии ООО НПП «Экоэнергомаш».

Генеральный директор
ООО «НПП «ЭкоЭнергоМаш»

Намазов М.О.

ПРИЛОЖЕНИЕ Л

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 595 654**⁽¹³⁾ **C1**(51) МПК
B01J 20/24 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015110560/05, 24.03.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.03.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 24.03.2015

(45) Опубликовано: 27.08.2016 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2259874 C2 10.09.2005. RU 2259875 C2 10.09.2005. RU 2459660 C2 27.08.2012. RU 2412014 C2 20.02.2011. АЛЕКСЕЕВА А.А. и др., Исследование возможности повышения сорбционной ёмкости листового опада путём обработки раствором серной кислоты, Актуальные вопросы безопасности в техносфере, 2013, стр.79-81. СТЕПЕНОВА С.В. и др., Выбор и обоснование (см. прод.)

Адрес для переписки:

420015, РТ, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, ФГБОУ ВО "КНИТУ", отдел патентно-изобретательской деятельности

(72) Автор(ы):

Алексеева Анна Александровна (RU),
Шаймарданова Алсу Шамилевна (RU),
Степанова Светлана Владимировна (RU),
Шайхиев Ильдар Гильманович (RU),
Гафаров Ильдар Гарифович (RU),
Абдуллин Ильдар Шаукатович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Казанский национальный исследовательский технологический университет" (ФГБОУ ВО "КНИТУ") (RU)

R U 2 5 9 5 6 5 4 C 1

R U 2 5 9 5 6 5 4 C 1

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ С ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам получения сорбентов из растительного сырья. Способ получения сорбента включает обработку предварительно высушенного и измельченного листового опада низкотемпературной плазмой высокочастотного разряда при давлении в разрядной камере 26,6 МПа, при силе тока на аноде 0,5 А и напряжении 7,5 кВ в течение 60

секунд. В качестве плазмообразующего газа используют смесь аргона с пропаном при их массовом соотношении газов 70:30. Сорбент рекомендован для удаления нефти и нефтепродуктов с поверхности воды. Ёмкость полученного сорбента составляет 8 г/г, эффективность очистки от нефти - 99% при времени контакта 5 минут. 1 табл., 2 пр.

(56) (продолжение):

критериев эколого-экономической эффективности применения листового опада в качестве сорбционного материала, Межд. научно-практическая Интернет конференция "Проблемы формирования новой экономики XXI века". 21-21 декабря 2012.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2787093

Способ очистки поверхности воды от нефтяного
загрязнения (варианты)

Патентообладатель: *Публичное акционерное общество
"Татнефть" имени В.Д. Шамшина (RU)*

Авторы: *Гареев Ильдар Ринатович (RU), Алексеева Анна
Александровна (RU), Степанова Светлана Владимировна
(RU)*

Заявка № 2022120667

Приоритет изобретения 28 июля 2022 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 28 декабря 2022 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 28 июля 2042 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

документ подписан электронной подписью
Сертификат 88b20675-74-370444edbd24145bdc7
Инициалы: Зубов Юрий Сергеевич
Действителен до 26.05.2025

Ю.С. Зубов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2736497

Способ очистки сточных вод

Патентообладатель: *Публичное акционерное общество
«Татнефть» имени В.Д. Шашина (RU)*

Авторы: *Гареев Ильдар Ринатович (RU), Алексеева Анна
Александровна (RU), Степанова Светлана Владимировна
(RU)*

Заявка № 2020115273

Приоритет изобретения 30 апреля 2020 г.

Дата государственной регистрации в

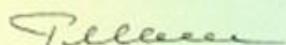
Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 17 ноября 2020 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 30 апреля 2040 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

 *Г.П. Нисhev*

