

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Казань – 2023



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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 ионов металлов (ИМ) и нефти исследовались в трудах известных отечественных и зарубежных ученых – Свергузовой С.В., Политаевой 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 сточных вод (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 термическим 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  $150 \pm 10$  °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 «Карбон-нефтесервис» (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 бонов/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  $1,2 \text{ моль/дм}^3$  раствором HCl, а нефтью – трехкратного отжима при давлении

$7 \text{ кг/м}^2$ ; с последующим сжиганием при температуре  $1100-1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

- проведена эколого-экономическая оценка технических 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 современном 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.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы, приложений. Текст изложен на 232 страницах, включает 104 рисунка, 82 таблицы, 201 ссылку на работы отечественных и зарубежных авторов, 10 приложений.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость работы, основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** проведен анализ образования ЦСО (ЛО и ПОЗК) как в РФ, так и в Республика Татарстан (РТ). Несмотря на низкий класс опасности растительных отходов (V класс), необходимо учитывать их биологическую и пожарную опасность. Процесс биодеструкции в почве ЦСО сопровождается образованием биогаза, фенолов, полиароматических углеводородов и других токсичных примесей. Учитывая высокую токсичность данных соединений и способность ингибировать рост растений, их накопление в почве может приводить как к деформации процесса почвообразования, так и к нарушению функционирования природных экосистем в целом. Многие из них обладают канцерогенной активностью и представляют опасность для здоровья человека.

Чаще всего в качестве методов утилизации растительных отходов предлагаются сжигание, захоронение, обезвреживание (брожение, компостирование). Однако каждый из методов имеет свои недостатки. При сжигании ЦСО и компостировании выделяются вредные газы 1 и 2 класса опасности в атмосферу, при захоронении на полигонах ТКО – образуются вредные газы, фильтрат, загрязняющий почву и грунтовые воды, размножаются грызуны, болезнетворные микроорганизмы.

Данные ЦСО (ПОЗК и ЛО) можно внести в перечень видов отходов производства и потребления, в состав которых входят полезные компоненты, захоронение которых запрещается.

В качестве альтернативных методов рационального использования ЦСО предлагается их применения для изготовления кормов, удобрения, биотоплива, биоразлагаемого пластика и биосорбентов, обладающих низкой ценой.

Одним из перспективных направлений является производство СМ из растительных отходов. 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-химические (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.

Проанализированы научные достижения российских и зарубежных авторов по утилизации ЦСО и получению из них СМ для очистки модельных вод (МВ) и СВ от ИМ и органических соединений, на основании чего определены цель и задачи диссертационного исследования.

Во **второй главе** описаны объекты и предмет исследования, утвержденные методики для определения показателей воды, а также основных адсорбционных характеристик ЦСО, использованные инструментальные методы анализа.

**Предметом исследования** являются методология и принципы утилизации ЦСО с получением ПСМ с заданными свойствами для защиты водных объектов от различного вида ЗВ (нефти, ионов железа, меди, цинка и никеля).

Для обоснования выбора **объекта исследования** первоначально рассмотрены различные ЦСО (таблица 1), выбраны наилучшие и изучен их компонентный состав (таблица 2): плодовые оболочки зерновых культур (ПОЗК): пшеницы (ПОЗП), овса (ПОЗО), ячменя (ПОЗЯ), а также листовые опады (ЛО) – березы (БО), тополя (ТО), дуба (ДО) и смешанным (СЛО).

Таблица 1 – Характеристики ЦСО

ЦСО	Параметры			
	Плавуемость, %	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Влажность, %	Нефтеемкость, г/г
Ботва огурцов	20,00	0,40	0,1	2,87
Ячневая мучка	30,5	0,40	0,25	4,77
Рапс	49,2	0,6	4,25	2,23
Пивная дробина	46,0	1,00	4,00	2,57
ПОЗП	97,9	0,12	3,70	5,85
Березовый опад	57,5	0,08	9,98	7,24
Тополиный опад	63,1	0,07	8,34	8,89
Дубовый опад	44,5	0,06	10,06	5,44
Смешанный лиственный опад (СЛО)*	59,70	0,08	10,01	10,56

\*СЛО состоит из опада березы – 35 %, тополя – 31 %, липы – 10 %, клена – 10 %, прочих – 14 %

Определены характеристики полученных ПСМ: компонентный (таблица 2) и элементный состав, суммарный объем пор по воде, насыпная плотность, влажность, плавуемость,

зольность, сорбционная емкость по йоду и ИМ, нефтеемкость, водопоглощение, нефтепоглощение, а также возможность регенерации отработанных ЦСО.

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 от ИМ.

Таблица 2 – Компонентный состав ЦСО

Компонент, %	ПОЗЯ	ПОЗО	ПОЗП	БО	СЛО	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, 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

Образцами ЦСО и ПСМ проводилась очистка модельных и сточных вод от пленок нефти, ИМ и растворенных компонентов нефти в лабораторных условиях. Оценивались параметры очищенных вод – остаточное содержание нефти в воде, ИМ, ХПК и т.д.

Метрологическая проработка результатов экспериментов проводилась согласно ГОСТ Р 8.736-2011.

В **третьей главе** определены оптимальные условия рационального использования ЦСО для получения ПСМ, и границы их применения для очистки вод от нефти, ИМ, а также утилизации отработанных СМ.

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 различных: времени выдержки – 1, 5, 15, 30, 45 и 60 минут, температуре, соотношении модификатор к ЦСО);
- 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 ( $150 \pm 10$  °С 15-30 минут в присутствии кислорода воздуха).

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

На первом этапе исследования рассматривалась возможность применения ЦСО в качестве ПСМ при ликвидации разливов нефти на водных объектах.

Известно, что в результате обработки ЦСО слабыми (0,5-3 %) растворами кислот происходит набухание целлюлозы (увеличивается ее реакционная доступность), уменьшение массы образцов на 15-20 % за счет растворения гемицеллюлоз, экстрактивных веществ, возрастает количество  $\alpha$ -целлюлозы, кроме того разрыхляется структура целлюлозного волокна, увеличивается его внутренняя поверхность, что способствует проникновению растворителей и реагентов.

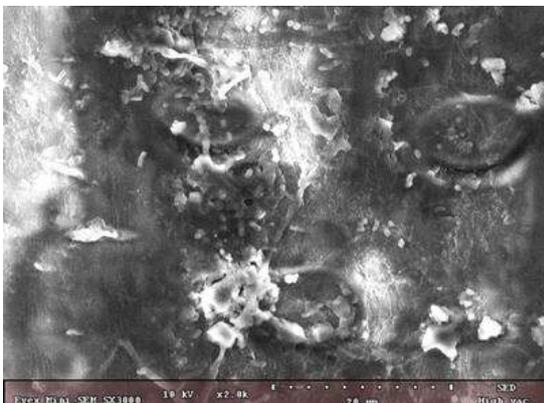
Поэтому в работе с целью улучшения характеристик СМ и выявления границ их применимости в качестве наполнителей для бонов, матов и патронов, проводилась обработка ЦСО 0,5, 1 и 3 % растворами кислот  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $CH_3COOH$ .

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

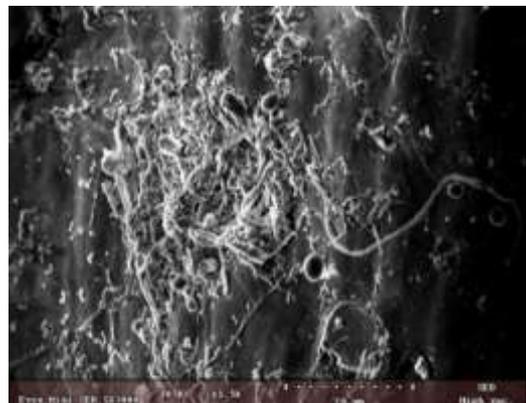
Как показали ИК-спектрометрические исследования, обработка ПОЗК и ЛО растворами кислот приводит к исчезновению связей  $C=O$ -валентных колебания в неконъюгированных кетонах, карбонилах и в сложноэфирных группах, и  $C-C$ -валентных ароматических скелетных колебаний, что подтверждает вымывание лигнина и гемицеллюлоз из порового пространства растительных отходов.

Кроме того, следует отметить, обработка ПОЗК и ЛО слабыми растворами  $H_2SO_4$  и  $CH_3COOH$  увеличивает селективность ЦСО по отношению к нефти (в первую очередь поверхность обволакивается пленкой нефти) за счет адгезии. При этом гидрофильность самих образцов ПСМ возрастает, что приводит к снижению плавучести.

Химическая модификация ПОЗК кислотными реагентами приводит к изменению структуры поверхности, что подтверждается результатами микроскопических исследований, произведенных на АСМ, – происходит разволокнение целлюлозы (рисунок 1).



а) ПОЗЯ



б) ПОЗЯ+  $H_2SO_4$

Рисунок 1 – Микрофотографии поверхности нативных и модифицированных 1 %-ным раствором  $H_2SO_4$  образцов ПОЗЯ (увеличение в 3000 раз)

Определены основные их адсорбционные характеристики полученных ПСМ и ПСМ<sub>1</sub> (таблицы 3 и 4).

Как видно из данных таблицы 3, 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.

Таблица 3 – Параметры образцов ПСМ и ПСМ<sub>1</sub>

ПСМ	Параметры			
	Суммарный объем пор по воде, см <sup>3</sup> /г	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Зольность, %	Нефтеемкость, г/г
ПОЗП	1,52	0,10	0,48	5,73
ПОЗП + 3 % CH <sub>3</sub> COOH	2,12	0,16	0,44	5,85
ПОЗП + 1 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,76	0,18	0,36	6,61
ПОЗО	0,85	0,15	1,43	3,65
ПОЗО + 3 % CH <sub>3</sub> COOH	1,80	0,18	0,59	4,52
ПОЗО + 1 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,82	0,18	0,86	5,84
ПОЗЯ	0,85	0,13	1,80	4,10
ПОЗЯ + 3 % CH <sub>3</sub> COOH	2,16	0,18	0,50	4,89
ПОЗЯ + 1 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,43	0,19	0,70	5,80
БО	3,11	0,19	0,38	8,17
БО + 3 % CH <sub>3</sub> COOH	5,24	0,18	0,17	6,32
БО + 1 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,55	0,21	0,56	4,82

Таблица 4 – Параметры удаления пленок нефти кислотообработанными образцами ПОЗЯ

№ образца	m <sub>нефти</sub> , г/г	m <sub>воды</sub> , г/г	Эффективность удаления нефти, %
ПОЗЯ	2,54 <sup>д</sup> /2,61 <sup>к</sup>	1,22/1,57	95,13/96,67
ПОЗЯ + 1 % р-р H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,32/2,57	1,01/1,31	95,71/97,17
ПОЗЯ + 1 % р-р HNO <sub>3</sub>	2,54/2,61	1,18/1,45	92,18/94,57
ПОЗЯ + 1 % р-р HCl	2,45/2,54	1,14/1,59	83,18/94,46
ПОЗЯ + 1 % р-р CH <sub>3</sub> COOH	2,21/2,54	1,13/1,37	82,69/95,80

\* нефть отложения девона, \*\* нефть отложения карбона

В результате проведенных экспериментов показано, что нефтеемкость модифицированных образцов составила для: ПОЗП + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 6,61 г/г, ПОЗО + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 5,84 г/г, ПОЗЯ + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 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, что оптимальным модификатором является 1 % раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 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.

Анализ научно-технической информации показал, что одним из способов эффективного увеличения нефтеемкости растительных отходов является обработка в потоке ВЧЕН плазмы. В результате плазменного воздействия происходит очистка поверхности

биополимеров от различных загрязнений, изменение поляризации макромолекул, что приводит к более равномерному распределению электрических зарядов, к активации реакционных –ОН групп целлюлозы.

На первом этапе работы определялось влияние режимов плазменной обработки (таблица 5) на сорбционные характеристики ЦСО, структуру, изменение поверхности (рисунки 2, 3). На втором этапе оценивалась эффективность удаления пленок нефти с поверхности воды (таблицы 6) путем варьирования состава газовой среды, соотношения газов, давления (Р, Па), силы тока ( $I_a$ , А) и напряжения на аноде ( $U_a$ , кВ), времени (t, мин) и расхода газа (Q, г/сек).

Таблица 5 – Режимы обработки образцов ЦСО в потоке плазмы

№	Режим						
	Газ - носитель		Р, Па	$I_a$ , А	$U_a$ , кВ	t, мин	Q, г/сек
	ПОЗК*	ЛО**					
1***	Аргон-воздух (АВ) (70:30)		26,6	0,6	1,5	1	0,06
2***	Воздух						
3***	Аргон-пропан (АП) (70:30)						
4***	Пропан-бутан (ПБ)(70:30)						
5***	Пропан-бутан (70:30)		13,3	0,5	7,5	1	0,02
6***	Воздух						
7***	Аргон – воздух (70:30)						
8***	Аргон – пропан (70:30)						
9***	Аргон – воздух (70:30)		26,6	0,8	7,5	30	0,06
10***	Аргон- пропан (70:30)						

Таблица 6 – Параметры нативных и плазменномодифицированных образцов ПОЗК

ПСМ	Параметр			
	Суммарный объем пор по воде, см <sup>3</sup> /г	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Зольность, %	Нефтеемкость, г/г
ПОЗП	1,52	0,10	1,48	4,85
ПОЗП +ПБ	2,258	0,16	0,909	5,81
ПОЗП +АП	2,482	0,15	0,889	5,84
ПОЗО	0,852	0,15	1,429	4,52
ПОЗО +ПБ	1,104	0,19	0,883	6,78
ПОЗО +АП	1,165	0,19	0,923	6,63
ПОЗЯ	0,853	0,13	1,502	4,89
ПОЗЯ +ПБ	1,258	0,19	0,92	6,21
ПОЗЯ +АП	2,609	0,17	0,629	4,86
БО	3,11	0,08	0,38	7,24
БО+АВ	4,97	0,093	0,23	8,22
БО+АП	4,82	0,099	0,26	7,92

Сравнение изменения параметров нативных и плазменнообработанных ПОЗК, приведенных в таблице 6, показало, что обработка ЦСО в потоке ВЧЕН плазмы способствует увеличению адсорбции ЗВ за счет развитой поверхности матрицы СМ и разности потенциалов на противоположных сторонах в пористом объеме. Создается периодическое электрическое поле.

Поверхность приобретает неполярные свойства в результате образования нанослоя углерода за счет ускорения ионов плазмы в слое положительного заряда (процесс карбонизации в среде пропана с бутаном), что способствует усилению гидрофобных свойств, повышению нефтеемкости и адгезионных свойств ПСМ по сравнению с нативным образцом.

Показано, что наилучшие результаты по эффективности очистки поверхности воды от пленок нефти достигнуты образцами ПОЗК, обработанными в потоке ВЧЕН плазмы в атмосфере пропана с бутаном (70:30) в режиме  $P=26,6$  Па,  $I_a=0,6$  А,  $U_a=1,5$  кВ,  $t=60$  с,  $Q=0,06$  г/с.

Изменения под воздействием ВЧЕН плазмы, происходящие на поверхности ПОЗК и ПСМ, исследовались при помощи СЭМ (рисунок 2), которая показала 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.

Подтверждением служат значения смачиваемости поверхности образцов ЦСО (рисунок 3), которое показало, что в среде аргона с воздухом (70:30) значение данного параметра снижается на  $10 - 16^\circ$  по сравнению с исходными (поверхность становится более гидрофильной), в среде аргона с пропаном и пропана с бутаном – увеличивается на  $2 - 10^\circ$  (поверхность становится более гидрофобной).

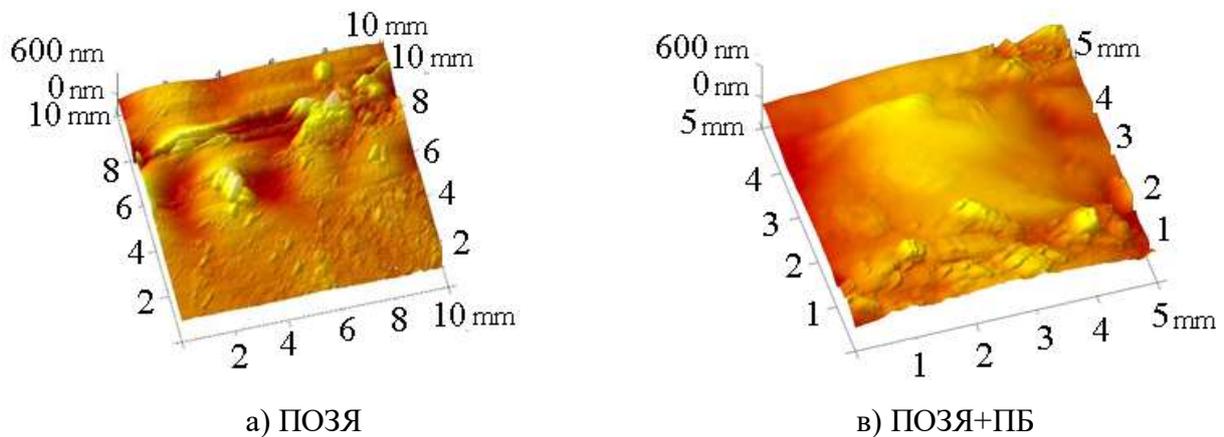


Рисунок 2 – Микрофотографии поверхности нативных и плазменно модифицированных образцов ПОЗЯ (увеличение в 10000 раз)



Рисунок 3 – Угол смачивания нативного и пламенномодифицированных образцов ПОЗП

Рентгеноструктурный анализ ПСМ показал снижение кристалличности образцов на 10-20 %. В результате их взаимодействия с ВЧЕН-разрядом произошло упорядочение структуры материала за счет структурно-динамических изменений без какой-либо химической модификации волокон. Диэлектрические исследования показали снижение удельного сопротивления в 10 раз на всем диапазоне заданных частот, что привело к росту гидрофобных характеристик.

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

Для выявления необходимых условий модификации ЦСО проводился термогравиметрический анализ (ТГА), который показал, что при температуре выше 115-130 °С масса образца ПОЗК достигает постоянной величины и не меняется до значений 180-210 °С. В этой связи, подобран оптимальный режим для термической обработки нативных ПОЗК, при котором происходит удаление свободной и связанной влаги, а также других летучих составляющих: интервал температур – 150-160 °С, время обработки 15-30 минут. Термообработка ПОЗК способствует уменьшению водопоглощения, увеличению эффективности очистки на 20-25 %, что связано с ростом пористости образцов и количества углерода в составе матрицы (с 40 до 63 %).

Таким образом, в результате проведенных исследований определены наиболее оптимальные условия рационального использования ЦСО, получения ПСМ и границ их применения для ликвидации разливов нефти с водной поверхности, представленные в таблице 7.

Таблица 7 – Оптимальные условия получения ПСМ и границы их применения для ликвидации разливов нефти с поверхности водных объектов

Метод обработки (вид СМ)	Режим	Увеличение нефтеемкости	Увеличение эффективности очистки	Концентрация нефти
Химический (ПСМ <sub>1</sub> )	1 % раствор H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 60 минут при температуре 20±5 °С	15-20 %	3-10 %	До 20 г/дм <sup>3</sup>

Метод обработки (вид СМ)	Режим	Увеличение нефтеемкости	Увеличение эффективности очистки	Концентрация нефти
Физико-химический (ПСМ <sub>2</sub> )	ПОЗК в среде пропана с буганом (режим Р = 26,6 Па, I <sub>a</sub> = 0,6 А, U <sub>a</sub> = 1,5 кВ, t = 60 с, Q = 0,06 г/с), ЛО – аргона с пропаном (режим, Р = 26,6 Па, I <sub>a</sub> = 0,5 А, U <sub>a</sub> = 7,5 кВ, t = 60 с, Q = 0,06 г/с)	15-30 %	4-10 %	До 100 г/дм <sup>3</sup>
Физический (ПСМ <sub>3</sub> )	150±10 °С 30 минут в присутствии кислорода воздуха	20-25 %	3-5 %	До 20 г/дм <sup>3</sup>

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.

#### **Получение полифункциональных сорбционных материалов для очистки вод от растворенных компонентов нефти и ионов металлов**

Первоначально оценивалась адсорбционная способность ЦСО по отношению к ИМ и растворенным компонентам нефти (таблица 8).

Таблица 8 – Адсорбционная емкость ЦСО по отношению к ИМ ( $C_{исх}$  100 мг/дм<sup>3</sup>) и растворенным компонентам нефти ( $C_{исх}$  1 мг/дм<sup>3</sup>)

Адсорбционная емкость					
ЦСО	Fe <sub>общ</sub> , мг/г	Cu <sup>2+</sup> , мг/г	Zn <sup>2+</sup> , мг/г	Ni <sup>2+</sup> , мг/г	Нефть, мг/г
ПОЗП	40,00	53,00	58,55	32,30	0,649
ПОЗО	40,00	52,00	65,50	33,90	0,658
ПОЗЯ	47,00	44,00	51,80	33,90	0,704

Для определения механизма процесса извлечения ИМ из модельных вод проведены эксперименты по определению значений кислотного числа (КЧ) (рисунок 4), исследования ИК-спектров, ЭПР как для исходных ЦСО, так и для ПСМ.

Для подтверждения названного обстоятельства далее определялось КЧ в исходных образцах ПОЗК, а также после использования их для очистки МВ от ИМ. Уменьшение значений КЧ (рисунок 4) свидетельствует о том, что число кислотных групп в ПОЗК с адсорбированными ИМ уменьшается. Данное обстоятельство свидетельствует о протекании реакции с функциональными группами органических соединений (гемицеллюлоза, лигнин, целлюлоза, пентозаны), входящими в состав ЦСО. Подтверждением протекания ионного обмена на карбоксильных группах являются и спектры ЭПР, подтверждающие изменение параметров спинового гамильтониана.

Проведенное сравнение ИК-спектров образцов исходных ЦСО и насыщенных ИМ, показало снижение интенсивности полос поглощения при  $1734,73 \text{ см}^{-1}$ ,  $1245,16 \text{ см}^{-1}$  и усиление в области  $1384,45 \text{ см}^{-1}$ , обусловленных взаимодействием ИМ с группами  $> \text{C}=\text{O}$  и  $-\text{OH}$ .

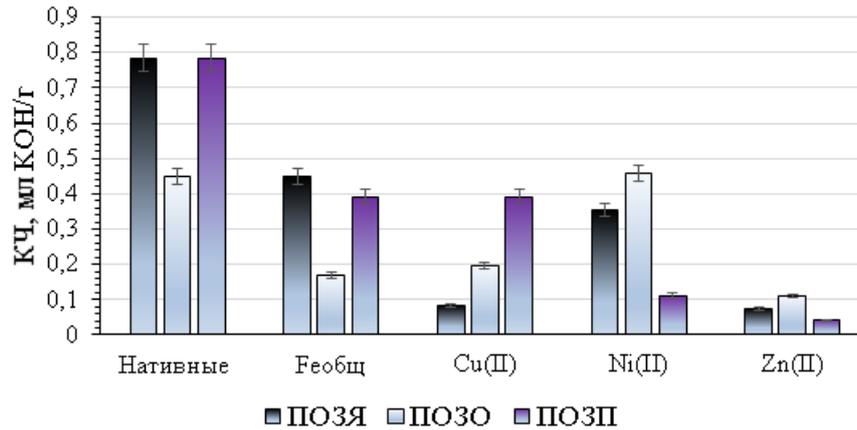


Рисунок 4 – Зависимость числа кислотных групп в исходных образцах ПОЗК и насыщенных ИМ от вида металла

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 рассматривались методы увеличения эффективности очистки вод от растворенных компонентов нефти и ИМ образцами ЦСО путем химической (кислотной), физико-химической (ВЧЕН плазменной обработки в разных средах и электрическим разрядом коронного типа), термической модификации.

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

Из данных рисунков 5 и 6 видно, что кислотная обработка ЦСО способствует адсорбционной емкости ПС по отношению к ИМ и растворенной нефти.

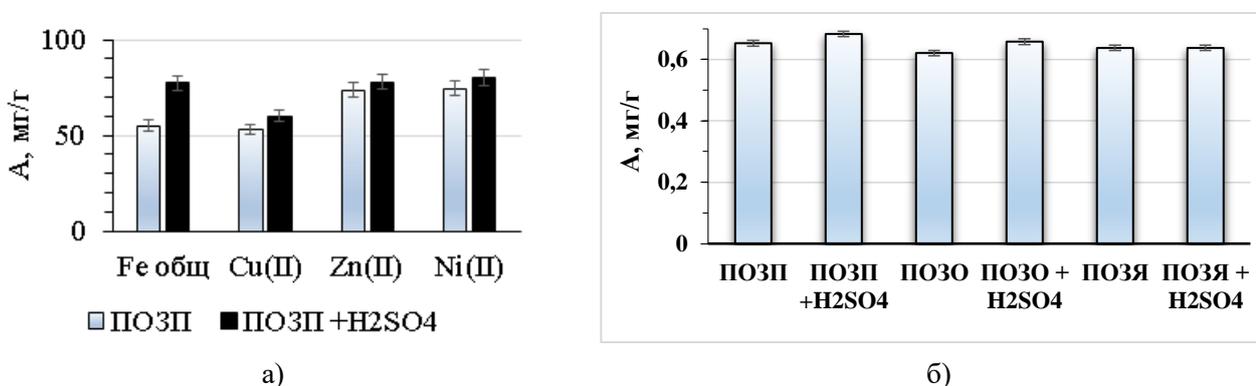


Рисунок 5 – Адсорбционная емкость нативных и кислотообработанных образцов ПОЗП при очистке МВ от: а) ионов металлов; б) растворенной нефти

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 работы исследовалось влияние ВЧЕН плазменной обработки образцов ЦСО на эффективность очистки вод от растворенных компонентов нефти и ИМ.

Определяющей причиной изменения свойств образцов ЦСО при обработке их ВЧЕН плазмой является его объемная модификация, происходит травление поверхности СМ с образованием дополнительных микропор, кратеров. Имеющиеся адсорбционные центры становятся более доступными для связывания ИМ, что облегчает диффузию и приводит к значительному сокращению времени адсорбции.

Из данных рисунка 6 видно, что обработка поверхности ЦСО ВЧЕН плазмой способствует увеличению адсорбционной емкости по отношению к ИМ.

Очевидно, что обработка образцов ЦСО плазмой в среде аргона с воздухом способствует повышению адсорбционной емкости по отношению к ИМ за счет гидрофилизации поверхности, что подтверждается методом сидячей капли (краевой угол смачивания для образцов ПОЗП  $74,7 \pm 2,08^\circ$ , для ПОЗП+АВ –  $66,1 \pm 0,97^\circ$ ).

Режимы, при которых проводилась плазменная обработка СМ, приведены в таблице 5. При модификации поверхности ЦСО в потоке ВЧЕН плазмы в слое положительного заряда, определены режимы №1\* и №2\*\*, при которых достигаются максимальные значения сорбционной емкости ИМ.

Так как поверхность ЛО при воздействии повышенных температур подвергается разрушению, то для увеличения адсорбционных свойств далее рассматривалась обработка ЦСО в поле униполярного коронного разряда. Последний метод широко применяется для увеличения эффективности очистки воздушных сред за счет уплотнения структуры поверхности полимеров и придания ей заряда.

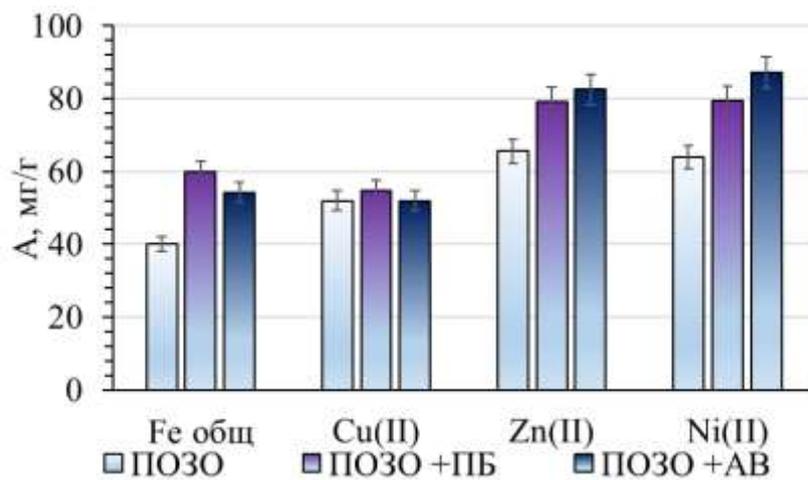


Рисунок 6 – Зависимость адсорбционной ёмкости ЦСО от ИМ

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.

В результате установлено, что наиболее оптимальными параметрами модификации образцов ЦСО в поле униполярного коронного разряда являются при  $U_{пол} = 30$  кВ в течение

45 сек, что способствует увеличению адсорбционной емкости СМ на 6-12 % по отношению к ионам железа из модельных вод.

У полученных ПСМ определялись сорбционные характеристики (рисунок 7).

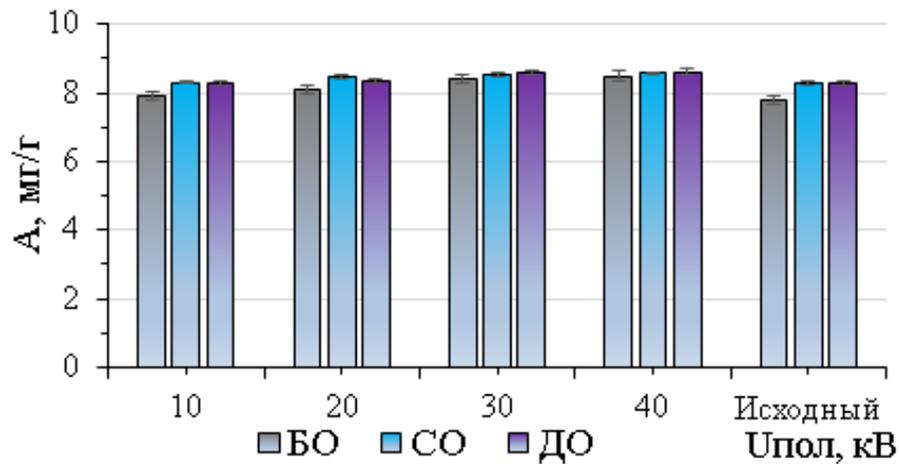


Рисунок 7 – Зависимость сорбционной емкости БО по отношению к ионам железа от  $U_{\text{пол}}$  ( $t_{\text{пол}}=30$  с)

Достигнутые значения заряда короннообработанных образцов БО (электрическое напряжение 0,313 кВ, напряженность электрического поля 19,6 кВ/м, электрический заряд 0,172 мкКл/м<sup>2</sup>), доказывают, что увеличение сорбционной емкости ПСМ по отношению к положительно заряженным ИМ происходит за счет образования при коронном разряде ионов отрицательно заряженной целлюлозы, ускоренным электрическим полем. Они, достигая образца, взаимодействуют с биополимером, вызывая химические изменения. Однако, 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 (рисунки 8 и 9). Термическая модификация поверхности ПОЗК позволяет получить ПСМ, которые превосходят БАУ по эффективности очищения воды от растворенных компонентов нефти и ИМ.

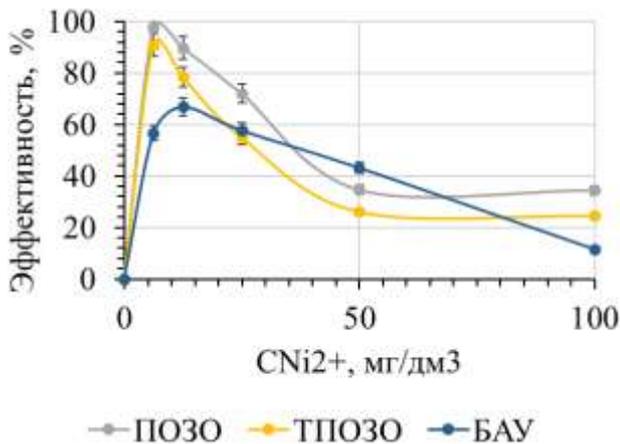


Рисунок 8 - Эффективность очистки МВ от ионов  $Ni^{2+}$  образцами ТПОЗК и ПОЗК

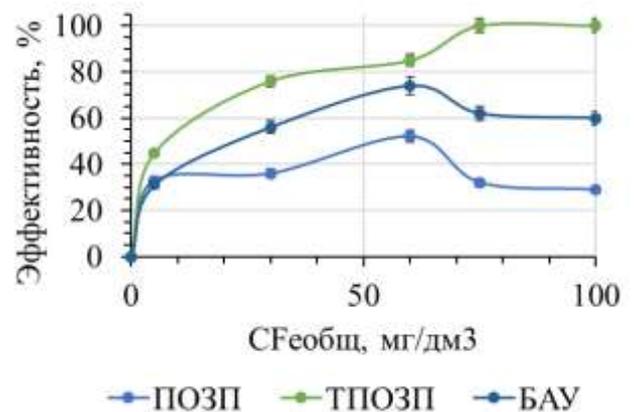


Рисунок 9 – Эффективность очистки МВ от ионов  $Fe_{\text{общ}}$  образцами ТПОЗК и ПОЗК

Таким образом, в результате проведенных исследований определены наиболее оптимальные условия утилизации ЦСО, получения ПСМ и границы их применения для очистки вод от ЗВ, представлены в таблице 9.

### Утилизация и регенерация отработанных полифункциональных сорбционных материалов

В качестве методов утилизации отработанных СМ, чаще всего, предлагаются сжигание на специализированных установках и захоронение на полигонах ТКО.

Использование же 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 ИМ (выше 95 %).

В результате проведенных исследований установлено, что СМ целесообразно использовать только для первичной сорбции раствором HCl оптимального разбавления (1:8) с последующим сжиганием, поскольку в дальнейшем происходит резкий спад поглощения ИМ. Низкие показатели эффективности свидетельствуют об экономической и технологической нецелесообразности проведения процесса десорбции, так как эффективность регенерации не превышает 40 %. Образующиеся кислые сточные воды после процесса десорбции, необходимо нейтрализовать перед сбросом в химически загрязненную канализацию.

Таблица 9 – 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 <sup>3</sup>
Химический (ПСМ <sub>1</sub> )	1 % раствор H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 60 минут при температуре 20±5 °С	ПОЗК от Zn <sup>2+</sup> на 10-14 %, Cu <sup>2+</sup> – 7-10 %, Ni <sup>2+</sup> – 13-27 %, Fe <sup>2+</sup> – 20-34 %, а нефти – на 10 % ЛО Fe <sup>2+</sup> – 3-9 %, а нефти – на 10 %	50-80 40-60 60-85 40-90 0-1 64-85 0-1
Физико-химический (ПСМ <sub>2</sub> )	ПОЗК в среде пропана с бутаном (режим P = 26,6 Па, I <sub>a</sub> = 0,6 А, U <sub>a</sub> = 1,5 кВ, t = 60 с, Q = 0,06 г/с), ЛО – аргона с воздухом (режим, P = 26,6 Па, I <sub>a</sub> = 0,5 А, U <sub>a</sub> = 7,5 кВ, t = 60 с, Q = 0,06 г/с ) ЛО – в поле униполярного коронного разряда U <sub>пол</sub> =30 кВ и t <sub>пол</sub> =45с	от Zn <sup>2+</sup> на 10-20 %, Cu <sup>2+</sup> – 1-5 %, Ni <sup>2+</sup> – 5-20 %, Fe <sup>2+</sup> – 13-18 %, а нефти – на 10 % в статических условиях Fe <sup>2+</sup> – 3-9 %, а нефти – на 5 % в статических условиях Fe <sup>2+</sup> – 6-12 %,	65-80 40-50 70-90 50-70 0-1 68-85 0-1 8-9,5

Метод обработки (вид СМ)	Способ обработки	Увеличение эффективности	Концентрация, мг/дм <sup>3</sup>
Физический (ПСМ <sub>3</sub> )	150±10 °С 30 минут в присутствии кислорода воздуха	Fe <sup>2+</sup> – 15-50 %, Ni <sup>2+</sup> – 3-5 %, а нефти – на 10 %	50-75 80-92 0-1

Для утилизации ПСМ, насыщенных нефтью, предлагается трехкратный отжим и термический способ утилизации. Нефть после стадии отжима поступает на центрифугирование.

Установлено, что для термической утилизации отработанных ПСМ необходима температура порядка 1000 °С, при этом убыль массы образца составила 98-99 %. Определены состав, количество (1-2 % масс. от исходного) и рассчитан класс золы от сжигания с сорбированными ИМ (класс опасности – 4), нефтью (класс опасности – 3), с последующим размещением на полигонах.

В главе 4 представлены теоретические основы процессов очистки природных и сточных вод ПСМ от ИМ и нефти.

Для расчета и рекомендации к внедрению установок для очистки природных и СВ ПСМ необходимы изотерма сорбции, константа адсорбции и требуемая степень очистки. Поэтому на следующем этапе проведены исследования по изучению механизма очистки водных сред от поллюантов образцами ПСМ: построены изотермы адсорбции, в частности по ионам Ni<sup>2+</sup> и растворенной нефти (рисунки 10 и 11), рассчитаны константы уравнений, коэффициенты аппроксимации, определен порядок реакции, термодинамические параметры, а также изучена кинетика адсорбции названных поллютантов образцами ЦСО.

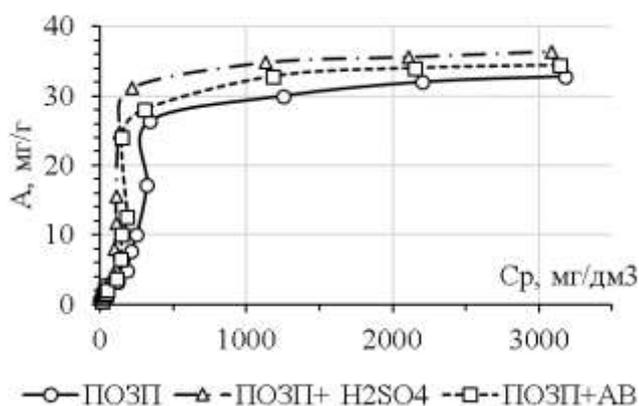


Рисунок 10 – Изотерма адсорбции ионов Ni<sup>2+</sup> ПОЗЯ, ПОЗЯ+ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и ПОЗЯ+AB

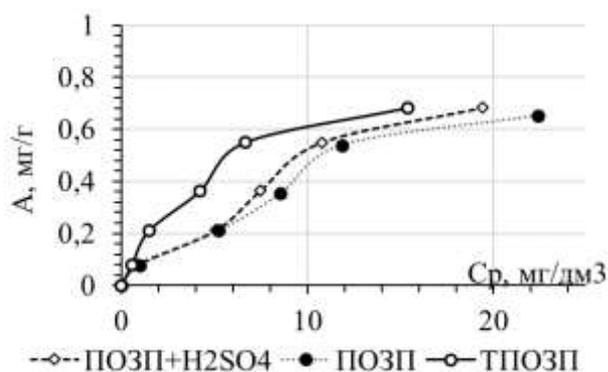


Рисунок 11 - Изотерма адсорбции растворенной нефти в воде ПОЗП, ПОЗП+ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ТПОЗП

По классификации Бренауера, Деминга, Деминга и Тейлора (БДДТ), все данные изотермы на рисунках 11 и 12 можно отнести к IV типу со смешанной пористой структурой. Выпуклые участки указывают на наличие в адсорбенте микропор.

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.

Как следует из данных, приведенных на рисунке 11, наиболее точно изотерма адсорбции растворенных НП из воды образцами ЦСО описывается уравнением Фрейндлиха.

Следует отметить, что все экспериментальные данные в координатах уравнения псевдo-второго порядка в течение всего эксперимента описываются с высокой точностью для всех видов ПСМ, как для адсорбции ИМ, так и для растворенных компонентов нефти. Следовательно, в результате процесса очистки воды протекают не только взаимодействия сорбат-сорбент, но и межмолекулярные взаимодействия адсорбируемых поллютантов.

Для определения в какой стадии протекает процесс адсорбции при очистке воды от растворенных компонентов нефти и ИМ ПСМ, рассчитаны коэффициенты диффузии, которые показали, что химическая обработка ЦСО приводит к росту коэффициента диффузии в 200 раз, а термическая – в 20 раз. Рассчитанные значения критерия Био  $B_i > 0,1$  показали, что общая скорость процесса лимитируется скоростью внешней диффузии в жидкой фазе.

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).

В главе 5 разработаны технические решения по способам производства и применения полифункциональных сорбционных материалов. Проведены исследования на реальных СВ в лабораторных условиях, а также данные промышленных испытаний на предприятиях РТ.

#### **Критерии и граничные условия применения полифункциональных сорбционных материалов для ликвидации разливов нефти с поверхности воды**

Анализ рассмотренных способов утилизации ЦСО позволил определить критерии (экологичность, максимальная нефтеемкость, эффективность очистки и насыпная плотность) и граничные условия применения ПСМ для ликвидации разливов нефти, способ утилизации (рисунок 12), выбор оборудования, при известной исходной концентрации нефти.

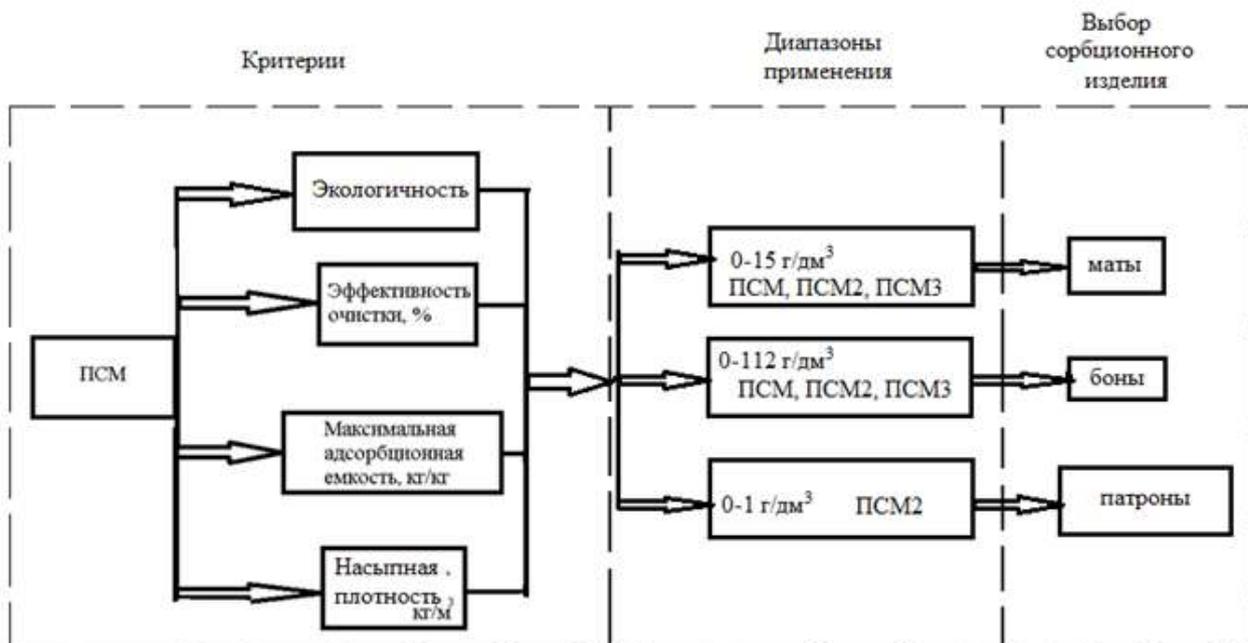


Рисунок 12 – Критерии применения ПСМ для очистки вод от нефти

Так как значения ПДК<sub>рыб/хоз</sub> нефти высокосернистой 0,1 мг/дм<sup>3</sup> в воде не было достигнуто, то полученные ПСМ рекомендуется применять при ликвидации разливов нефти с поверхности воды.

На основании полученных данных предложены принципиальные схемы производства ПСМ, как в виде фильтрующих загрузок различного наполнения для патронов, матов и бонов, рассчитана их отпускная цена (таблица 10).

Технология ликвидации разливов нефти с поверхности воды при использовании ПСМ включает в себя несколько стадий (рисунок 13):

1) подготовка и производство ПСМ из ЦСО, включающая стадии сбора, сортировки, сушки, хранения и модификации (рисунок 14);

а) ЦСО поступает в пневмосепаратор 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 м<sup>3</sup>), где происходит высушивание исходного материала от влажности 100 % до 6 % при температуре 50 до 70 °С, время зависит от температуры и начальной влажности, и его хранение;

б) наилучшие результаты по эффективности очистки воды достигнуты для образцов ЦСО: обработанных 1 %-ным раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, при термической обработке (150±10 °С), в потоке ВЧЕН плазмой для: ПОЗК в атмосфере пропана с бутаном, для ЛО – в атмосфере аргона с пропаном;

2) изготовление ПСМ и патронов, бонов/матов;

3) утилизации отработанных ПСМ.

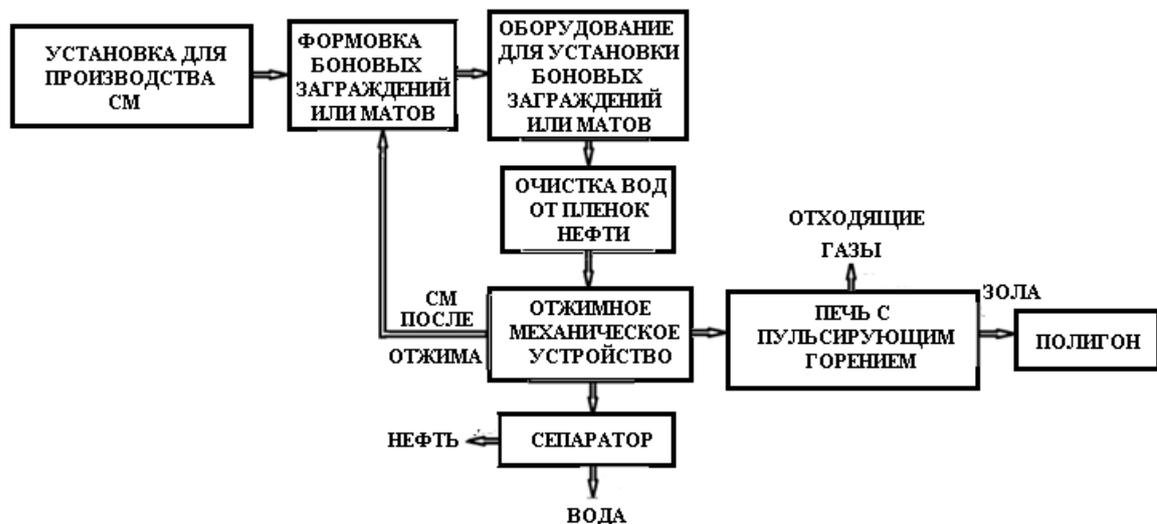


Рисунок 13 – Блок-схема применения ПСМ для очистки поверхности водных объектов при ликвидации разливов нефти

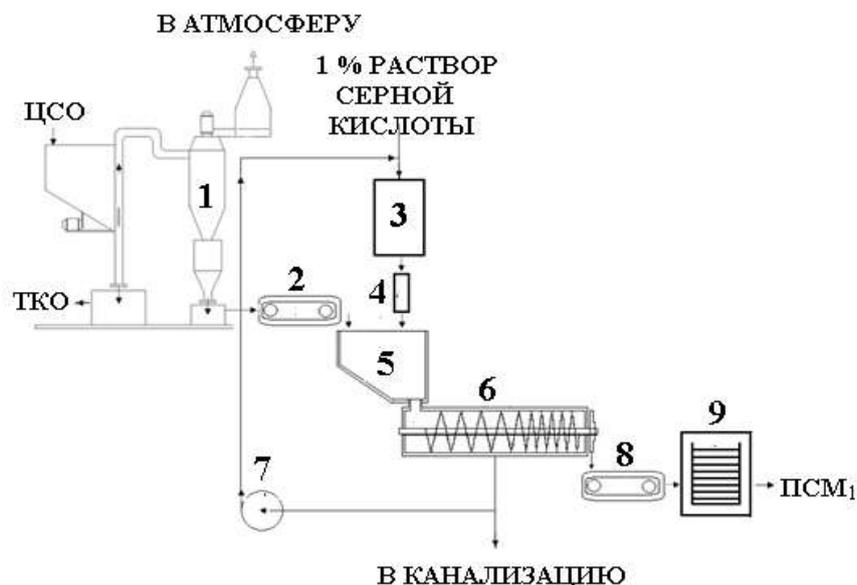


Рисунок 14 – Схема установки для производства кислотомодифицированного сорбционного материала на основе ЦСО (ПСМ<sub>1</sub>): 1 – пневмосепаратор; 2, 8 – конвейер; 3 – емкость с 1 %-ным раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 4 – дозатор; 5 – шнековый дегидратор (печь проходная барабанного типа ПП-01 или высокочастотный плазменный генератор); 6 – бункер; 7 – насос; 9 – сушильная камера

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

Проведенные лабораторные 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.

Вариант 1 – маты из ПСМ:

1) на территории ООО «Карбон-Нефтесервис» проводилась ликвидация разлива нефти на поверхности водного объекта матами размером 1×1×0,05 м, заполненными ПОЗО, при этом достигнуто снижение концентрации нефти от 1 мг/дм<sup>3</sup> до 0,045 мг/дм<sup>3</sup>. При этом величина размера вреда, причиненного водным объектам, составила У=1603,9 тыс. руб, а при принятии мер – вред природным водным объектам ООО «Карбон-Нефтесервис» не причинен, так как нет превышения значения ПДК<sub>нефти</sub>=0,1 мг/дм<sup>3</sup>;

2) на территории ЗАО «Предприятия Кара Алтын» проводилась ликвидация разлива нефти на поверхности водного матами размером 1,5×1,5×0,05 м, заполненными ПОЗП, при этом достигнуто снижение концентрации нефти от 6 г/дм<sup>3</sup> до 0,046 мг/дм<sup>3</sup>; У=2232,6 тыс. руб;

3) на территории НГДУ «Азнакаевскнефть» проводилась ликвидация разлива НП на поверхности водного объекта матами размером 1×0,25×0,05 м, заполненными ПОЗЯ, при этом достигнуто снижение концентрации нефти от 1 г/дм<sup>3</sup> до 1,6 мг/дм<sup>3</sup>; У=3207,8 тыс. руб;

4) на территории ООО «Татнефтесервис» ликвидация разлива НП на поверхности водного объекта проводилась матами размером  $1 \times 0,25 \times 0,05$  м, заполненных СЛО, при этом достигнуто снижение концентрации нефти от  $997,4 \text{ мг/дм}^3$  до  $2,3 \text{ мг/дм}^3$ ;  $Y=3849,3$  тыс. руб.

Вариант 2 – маты из ПСМ<sub>2</sub>:

1) ликвидация разлива НП на поверхности водного объекта, произошедшего на территории НГДУ «Азнакаевскнефть», проводилась с помощью матов размером  $1 \times 0,25 \times 0,05$  м, заполненных плазменнообработанными ПОЗЯ (пропан с бутаном 70:30, в режиме  $P = 26,6 \text{ Па}$ ,  $I_a = 0,6 \text{ А}$ ,  $U_a = 2,5 \text{ кВ}$ ,  $t = 600 \text{ с}$ ,  $Q = 0,06 \text{ г/с}$ ). При этом достигнуто снижение концентрации нефти от  $1 \text{ г/дм}^3$  до  $0,5 \text{ мг/дм}^3$ ;  $Y=1603,9$  тыс. руб;

2) ликвидация разлива нефти на поверхности водного объекта, произошедшего на территории ООО «Татнефтесервис», проводилась с помощью матов размером  $1 \times 0,25 \times 0,05$  м, заполненных плазменнообработанными СЛО (аргон-пропан – 70:30, в режиме  $P=26,6 \text{ Па}$ ,  $I_a=0,5 \text{ А}$ ,  $U_a=7,5 \text{ кВ}$ ,  $t=60 \text{ с}$ ,  $Q=0,06 \text{ г/с}$ ). При этом достигнуто снижение концентрации нефти от  $1 \text{ г/дм}^3$  до  $0,9 \text{ мг/дм}^3$ ;  $Y=1924,7$  тыс. руб.

Вариант 3 – маты и боны из ПСМ<sub>2</sub>

Для очистки поверхности воды от нефтяного загрязнения (имитация разлива на поверхности водоема, размер пятна -  $1 \text{ м}^2$ ) использовали ТПОЗП:ТПОЗЯ:ТПОЗО =  $30 \%:35 \%:35 \%$ . Модифицированные ПОЗП формировали в маты (насыпная плотность  $0,19 \text{ г/см}^3$ ) в соотношении 0,8:1 к нефтяному загрязнению. Размеры мата составили  $1 \text{ м} \times 0,12 \text{ м} \times 1,5 \text{ м}$ . Эффективность очистки составит  $99,35 \%$ .  $Y = 1865,32$  тыс. руб.

#### **Разработка технических решений по применению 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 ЗВ (рисунок 15), методы утилизации, выбор оборудования. В зависимости от исходного состава сточных вод подбирается тот или иной вид ПСМ, комбинации ПСМ и их массовые соотношения.

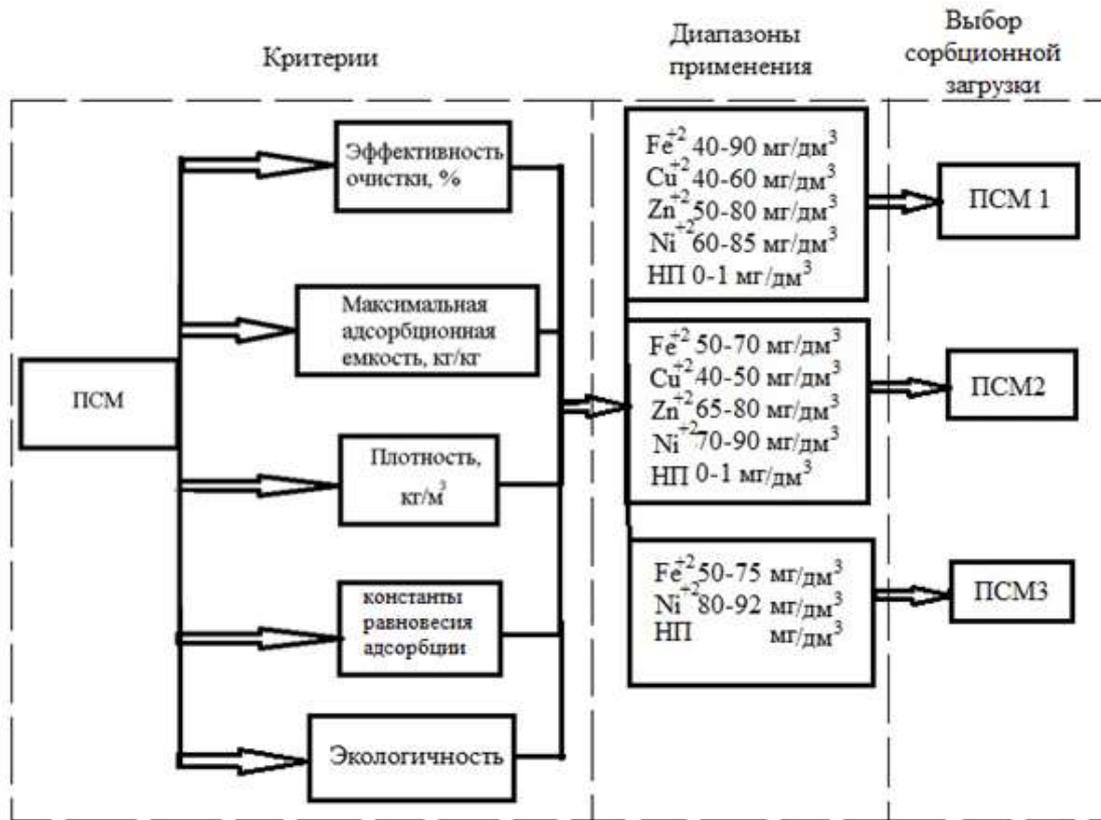


Рисунок 15 – Критерии применения ПСМ для очистки сточных вод

Предварительные эксперименты показали, что наилучшие результаты по очистке СВ от ЗВ достигнуты для образцов ПСМ<sub>1</sub> и ПСМ<sub>2</sub>. Установлено, что:

- 1) обработка ЦСО 1 %-ным раствором серной кислоты (ПСМ 1) в течение 60 минут позволяет увеличить эффективность очистки воды от ионов  $Zn^{2+}$  на 10-14 %,  $Cu^{2+}$  – 7-10 %,  $Ni^{2+}$  – 13-27 %,  $Fe^{2+}$  – 20-34 %, а растворенных компонентам нефти – на 10 %;
- 2) обработка ЦСО при температуре  $150 \pm 10$  °С в присутствии кислорода воздуха в течение 30 минут (ПСМ3) позволяет увеличить эффективность очистки воды от  $Fe^{2+}$  – 15- 50 %,  $Ni^{2+}$  – 3-5 %, растворенных компонентов нефти – на 10 %.

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

Несмотря на то, что снижение концентрации всех видов ЗВ происходит от 17 до 99 %, значения ПДК<sub>рыб/хоз</sub> для  $Zn^{2+}$  5 мг/дм<sup>3</sup>,  $Cu^{2+}$  – 1 мг/дм<sup>3</sup>,  $Ni^{2+}$  – 0,02 мг/дм<sup>3</sup>,  $Fe_{общ}$  – 0,1 мг/дм<sup>3</sup>, а нефти высокосернистой – 0,1 мг/дм<sup>3</sup> не достигаются, что позволяет применять ПСМ для локальной очистки промышленных СВ перед стадией биологической очистки или сбросом в канализацию.

Следовательно, технология очистки для предприятия разрабатывается исходя из конкретного состава СВ, то есть рассчитывается фильтрующая загрузка, состоящая из одного ПСМ или комбинации ПСМ<sub>1</sub>/ПСМ<sub>3</sub>, тем самым обеспечивается максимальная эффективность очистки воды для сброса на биологические очистные сооружения или в канализацию.

### **Варианты технических решений по применению полифункциональных сорбционных материалов для очистки сточных вод**

Технические решения по применению ПСМ для очистки СВ ПАО «Нижекамскнефтехим» (Республика Татарстан, г. Нижнекамск) включает в себя несколько стадий:

- 1) подготовка и производство ПСМ из ЦСО, включающие стадии сбора, сортировки, сушки, модификации и хранения;
- 2) изготовление фильтрующей загрузки из ПСМ, формовка в кассеты, установка в сооружения или аппараты;
- 3) изучение состава СВ – для данного предприятия актуальна проблема превышения концентрации ИМ перед сбросом на биологические очистные сооружения;
- 4) предложение комбинации ПСМ<sub>1</sub>:ПСМ<sub>3</sub>:ПСМ<sub>1</sub> = 4:6:4;
- 5) утилизации отработанных ПСМ на основе ЦСО.

Для усовершенствования существующей технологии очистки производственных СВ на очистных сооружениях на стадии механической очистки в каждый коридор усреднителя 6 (производительностью – 205 м<sup>3</sup>/ч) разместили 9 кассет из металло-полиэтиленового каркаса размером 1,5×1,5×4,2 м, заполненные фильтрующей загрузкой из комбинации ПСМ<sub>1</sub>:ПСМ<sub>3</sub>:ПСМ<sub>1</sub> = 4:6:4 (рисунок 16). Положительные качества предлагаемого устройства позволили уменьшить нагрузку на биологические очистные сооружения, кроме того, отмечено снижение запаха с 5 баллов до 2. Размера вреда, причиненный водному объекту сбросом сточных вод ПАО «Нижекамскнефтехим», составил У= 83500 тыс. руб.

На основании проведенных экспериментов в лабораторных условиях проведены промышленные испытания по использованию ПСМ1 в качестве загрузки для очистки СВ предприятия ООО «Гальванические покрытия» (г. Чистополь, Республика Татарстан) взамен 10 % раствора Са(ОН)<sub>2</sub> (рисунок 17).

Установлено снижение концентрации ЗВ: ионов Zn<sup>2+</sup> от 3,1 мг/дм<sup>3</sup> до 0,024 мг/дм<sup>3</sup>; Ni<sup>2+</sup> от 3,4 мг/дм<sup>3</sup> до 0,223 мг/дм<sup>3</sup>; Cu<sup>2+</sup> от 3,8 мг/дм<sup>3</sup> до 2,38 мг/дм<sup>3</sup>; Fe<sup>3+</sup> от 1,6 мг/дм<sup>3</sup> до 0,358 мг/дм<sup>3</sup>. Размер вреда, причиненный водному объекту сбросом сточных вод ООО «Гальванические покрытия», составил 5387,292 тыс. руб.

Проведены промышленные испытания по внедрению на стадии локальной очистки ливневых СВ филиала АО «КМПО»-ЗМЗ фильтрующего патрона с ПСМ, применение которого позволило снизить остаточные концентрации исследуемых поллютантов и тем самым, уменьшить негативное воздействие на окружающую среду, что подтверждено данными токсикологического контроля (снижение показателя токсичности с 1,4 до 0). Размер вреда, причиненный водному объекту сбросом сточных вод АО «КМПО»-ЗМЗ (г. Зеленодольск), составил У =267728,59 тыс. руб.

На предприятии ООО НПП «Экоэнергомаш» (г. Казань, Республика Татарстан) проведены испытания по очистке вод от растворенных компонентов нефти (исходной концентрацией 6,00 мг/дм<sup>3</sup>) комбинированной загрузкой из ПСМ<sub>2</sub> : ПСМ<sub>1</sub> : ПСМ<sub>2</sub> = 2:3:2. Остаточная концентрация нефти в очищенной воде составила 0,02 мг/дм<sup>3</sup>. Представленные образцы показали высокую эффективность очистки вод от НП и могут быть рекомендованы для применения на предприятии ООО НПП «Экоэнергомаш». Размер вреда, причиненный водному объекту сбросом сточных вод ООО НПП «Экоэнергомаш», составил У=21,6 тыс. руб.

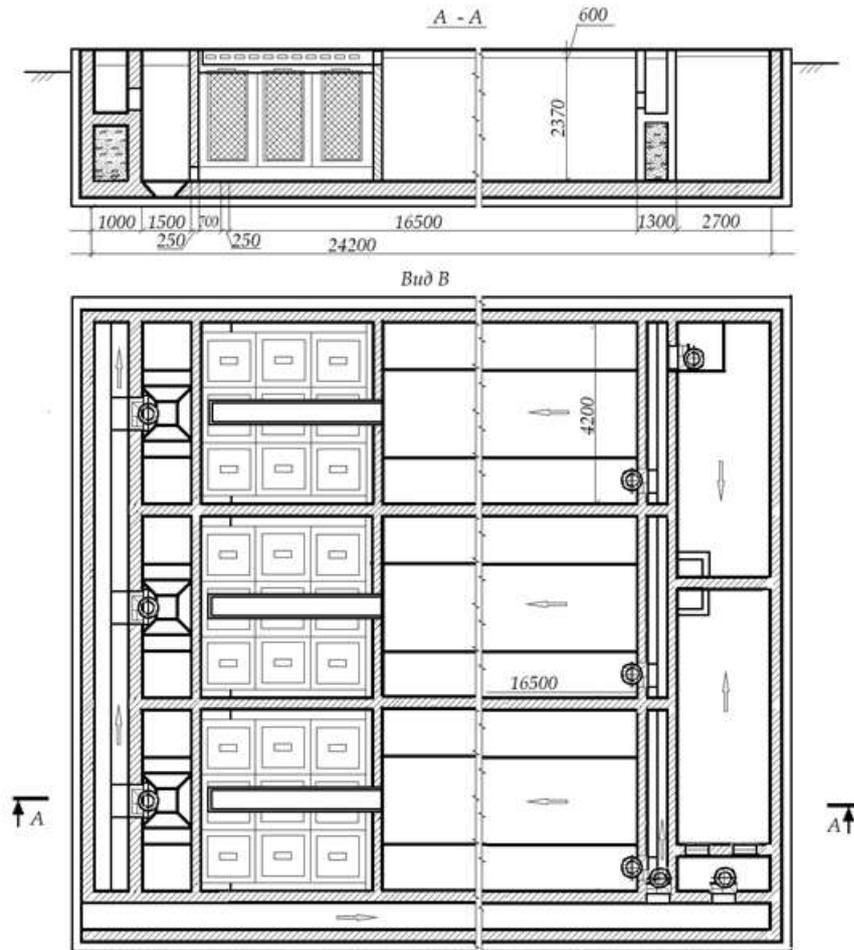


Рисунок 16 – Усреднитель с адсорбционно-фильтрующей загрузкой

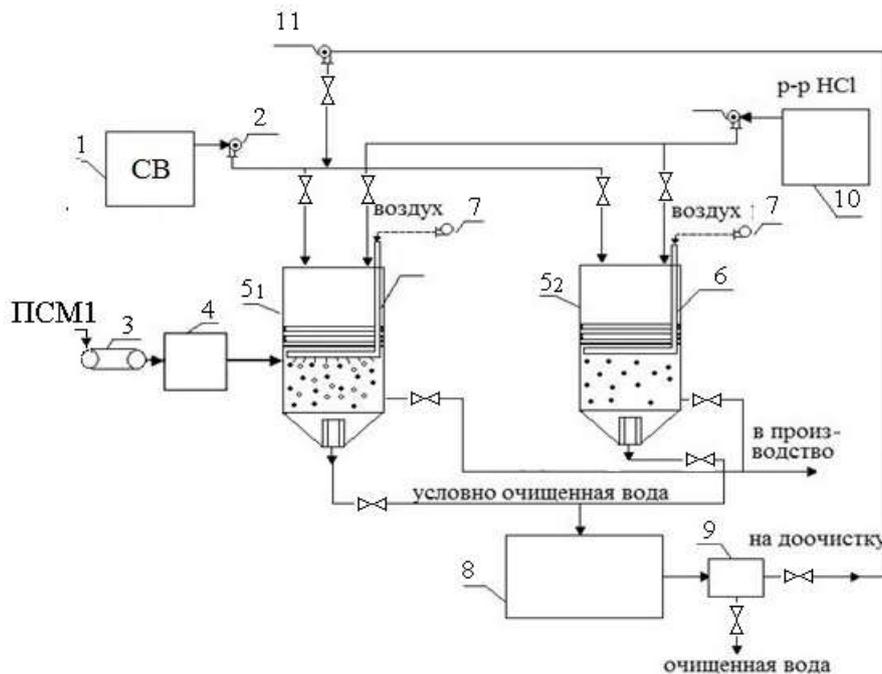


Рисунок 17 – Схема очистки вод ООО «Гальванические покрытия»: 1 – сборная емкость, 2, 11 – насосы, 3 – ленточный транспортер, 4 – емкость, 5<sub>1</sub> – адсорбер; 5<sub>2</sub> – десорбер; 6 – барботирующие устройства; 7 – вентиляторы, 8 – приемная емкость; 9, 10 – емкости

### 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 рациональному использованию 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. В таблице 10 приведена полная себестоимость матов из ПСМ и сравнение их с аналогами.

Таблица 10 – Оптовая отпускная цена бонов/матов (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 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	263,18
ПСМ <sub>1</sub>	Кислотомодифицированные ЦСО	279,13
ПСМ <sub>2</sub>	Термомодифицированные ЦСО	122,05
ПСМ <sub>3</sub>	Плазмомодифицированные ЦСО	152,35

В таблице 11 приведена оптовая отпускная цена фильтрующей загрузки из ПСМ для каждого предприятия, где проводились промышленные испытания.

Таблица 11 – Расчет оптовой отпускной цены фильтрующей загрузки из ПСМ (руб/т)

Показатель	ПАО «Нижекамскнефтехим»	ООО «Гальванические покрытия»	АО «КМПО» -ЗМЗ	ООО НПП «Экоэнергомаш»
Фильтрующая загрузка	ПСМ <sub>1</sub> :ПСМ <sub>2</sub> :ПСМ <sub>1</sub> = 4:6:4	ПСМ <sub>1</sub>	ПСМ	ПСМ <sub>2</sub> : ПСМ <sub>1</sub> : :ПСМ <sub>2</sub> = 2:3:2
Годовой расход, т/год	200:300:200	350,40	1500	1,05
Полная себестоимость	189,50	216,35	218,7	243,84

Таким образом, за счет организации эффективной системы управления отходами (производство ПСМ из ЦСО) при условии достижения баланса между экологическими и экономическими приоритетами 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 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.

### **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.

#### ***Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы исследования.***

Одним из экологически обоснованных и наиболее эффективных методов восстановления почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, является микробиологический метод. Биологические методы в основном направлены на усиление процессов деградации остаточных нефтепродуктов с утратой энергетического ресурса. Использование ЦСО в качестве адсорбционной поверхности и биостимулятора для деструкции нефтепродуктов углеводородокисляющими микроорганизмами позволит обеспечить снижение геоэкологической нагрузки на окружающую среду. Следовательно, одним из дальнейших перспективных направлений исследования ресурсного потенциала ЦСО является изучение возможности их использования при ликвидации аварийных разливов нефти на почве не только на стадии механического сбора, но и на стадии биоремедиации для проведения этапа биорекультивации.

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Публикации в ведущих рецензируемых научных изданиях и в изданиях, приравненных к ним:**

1. 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. – P. 88-92. (Scopus, Web of science)

2. 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. – P. 501–507 (Scopus, Web of science)

3. Alekseeva, A. A. Effect of Plasma Surface Modification of Mixed Leaf Litter on the Mechanism of Oil Film Removal from Water Bodies / A. A. Alekseeva, S. V. Stepanova // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2019. – Vol. 89, No. 13. – P. 2763–2768 (Scopus, Web of science)

4. Shaimardanova, A.S. Study of reusability of leaf litter as a sorption material in relation to iron ions / A. Sh Shaimardanova; S.V. Stepanova, I. G. Shaikhiev) // *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya*. – 2017. – Т. 7, № 2 (21). – P. 167-172. (Web of science)

5. The use of leaves of different tree species as a sorption material for extraction of heavy metal ions from aqueous media / A.A. Alekseeva, D.D. Fazullin, D.A. Kharlyamov, G.V. Mavrin, S.V. Stepanova, I.G. Shaikhiev, A.S. Shaimardanova // *International Journal of Pharmacy and Technology*. – 2016. – V. 8, No 2. – P. 14375-14391. (Scopus)

6. Stepanova, S.V. Technological recommendations for the use of leaf litter based adsorption material to remove an oil slick from water bodies surface / S.V. Stepanova, A.A. Alekseeva, L.Y. Khafizova // 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 (Scopus)

7. 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 (Scopus)

8. Stepanova, S.V. Studies on the Sorption Mechanism of Removing Nickel Ions from Model Waters by Cereal Grain Husks / S.V. Stepanova, A.A. Alekseeva, L.Y. Khafizova // *International science and technology conference «Earth science»*. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2021. – Vol. 720. - 012038. DOI:10.1088/1755-1315/720/1/012038 (Scopus)

9. Technology development of producing adsorption material from cereal 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 (Scopus)

10. 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> (Scopus)

11. Ликвидация разливов нефти сорбционным методом с применением новых материалов / С.В. Степанова, О.А. Кондаленко, С.М. Трушков, В.А. Доможиров // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 10. – С. 159-160 (Chemical Abstracts)

12. Исследование удаления нефтяных пленок с водной поверхности плазмообработанными отходами злаковых культур. 1. Лузгой овса / И.Г. Шайхиев, С.В. Степанова, В.В. Доможиров, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета – 2011. – № 12. – С. 110-117 (Chemical Abstracts)

13. Исследование удаления нефтяных пленок с водной поверхности плазмообработанными отходами злаковых культур. 2. Лузгой пшеницы / И.Г. Шайхиев, С.В. Степанова, С.М. Трушков, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 13. – С. 129-135 (Chemical Abstracts)

14. 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. 244-250 (Chemical Abstracts)

15. Степанова, С.В. Опад березы и ее химические модификаты для удаления нефти / С.В. Степанова, А.Ш. Шаймарданова, И.Г. Шайхиев // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 15 – С. 215-217 (Chemical Abstracts)

16. Степанова, С.В. Очистка модельных вод, содержащих ионы меди, отходами переработки зерновых культур / С.В. Степанова, Т. И. Шайхиев, С. В. Фридланд // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 16 – С. 318-321 (Chemical Abstracts)

17. Степанова, С.В. Отходы переработки зерновых культур в качестве сорбционных материалов ионов никеля / С.В. Степанова, И. Г. Шайхиев // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – № 17, Т. 1. – С. 181-183 (Chemical Abstracts)

18. Степанова, С.В. Удаление ионов цинка из модельных растворов плодовыми оболочками зерновых культур / С.В. Степанова, И. Г. Шайхиев // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – № 17, Т. 3. – С. 166-168 (Chemical Abstracts)

19. Степанова, С.В. Исследование сернокислотной обработки отходов переработки овса на нефти - и водопоглощение / С.В. Степанова, В.В. Доможиров, И.Г. Шайхиев// Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – № 17, Т. 8. – С. 228-231 (Chemical Abstracts)

20. Алексеева, А.А. Применение листового опада для удаления пленки нефти с поверхности воды / А.А. Алексеева, С.В. Степанова // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – № 22, Т. 17. – С. 304-306 (Chemical Abstracts)

21. Влияние параметров плазменной обработки на сорбционные свойства березового опада по отношению к ионам железа / А.Ш. Шаймарданова, С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – № 15, Т. 18 – С. 253-256 (Chemical Abstracts)

22. Шайдуллина, А.А. Использование термообработанных оболочек зерен овса для очистки вод от нефтяных загрязнений / А.А. Шайдуллина, С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев //

Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 21. – С. 199-202. (Chemical Abstracts)

23. Силайчева, М.В. Изучение десорбции ионов железа (II) из отработанного кленового листового опада в статических условиях / Силайчева М.В., Степанова С.В., Шайхиев И.Г. // Вестник Технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 16. – С. 11-13. (Chemical Abstracts)

24. Назаренко, А.А. Использование термообработанных плодовых оболочек зерен ячменя для очистки никельсодержащих вод / А.А. Назаренко, С.В. Степанова // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 6. – С. 150-153. (Chemical Abstracts)

25. Высокочастотная плазменная модификация лужги пшеницы 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

26. Исследование изменения поверхности семенных оболочек ячменя под влиянием плазмы пониженного давления / О.А. Гальблауб, С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев, И.Ш. Абдуллин // Проблемы региональной экологии. – 2014. – № 5. – С. 127-130

27. Алексеева, А.А. Применение листового опада в качестве сорбционного материала для ликвидации аварийных нефтяных разливов / А.А. Алексеева, С.В. Степанова // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2015. – № 7. – С. 9-13.

28. Алексеева, А.А. Кинетика сорбции нефти материалом на основе листового опада / А.А. Алексеева, С.В. Степанова // Безопасность в техносфере. – № 2. – 2018. – С. 10-14.

### **Монография**

29. Применение листового опада в качестве основы сорбционного материала при ликвидации аварийных разливов нефти с поверхности воды: монография / А.А. Алексеева, С.В. Степанова. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2019. – 132 с.

### **Патенты**

30. Способ получения сорбента для удаления нефти и нефтепродуктов с поверхности воды: пат. RU 2595654 С1 МПКВ01J 20/24 ((2006.01), В01J 20/30 ((2006.01) / Алексеева А.А., Шаймарданова А.А., Степанова С.В., Шайхиев И.Г., Гафаров И. Г., Абдуллин И.Ш.; заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВО «КНИТУ». – №2015110560; заявл:25.03.2016; опубл. 27.08.2016.

31. Способ очистки сточных вод: пат. RU 22736497 С1 МПК С02F 1/28 (2006.01) , В01J 20/22 (2006.01) , С02F 101/20 (2006.01) , С02F 101/30 (2006.01). / Гареев И. Р., Алексеева А. А., Степанова С. В.; заявитель и патентообладатель: Публичное акционерное общество «Татнефть» имени В.Д. Шашина, – №2020115273, заявл. 30.04.2020; опубл. 17.11.2020.

32. Способ очистки поверхности воды от нефтяного загрязнения (варианты): на изобретение RU 2787093 С1 МПК E02B 15/04, С02F 1/28, В01J 20/22. / Гареев И. Р., Алексеева А. А., Степанова С. В.; заявитель и патентообладатель: Публичное акционерное общество «Татнефть» имени В.Д. Шашина, – №2022120667, заявл. 28.07.2022; опубл. 28.12.2022.

### **Прочие работы по теме диссертации**

33. 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>.

34. Алексеева, А.А. Изучение физико-химических основ процесса сорбции пленки нефти с поверхности воды смешанным листовым опадом / А.А. Алексеева, С.В. Степанова // Вода: химия экология. – 2015. – № 4. – С. 87-90

35. Степанова, С.В. Обоснование новых подходов к решению проблемы загрязнения поверхностных вод нефтедобывающего региона, на примере Республики Татарстан / С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев // Экономика строительства и природопользования. – 2019. – № 1 (70). – С. 124-134.

36. Кондаленко, О.А. Интенсификация процесса сорбции нефти отходами переработки ячменя с водной поверхности / О.А. Кондаленко, С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев // 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 (Google Scholar, GeoRef, Agris)

37. Степанова, С.В. Очистка модельных стоков, содержащих ионы тяжелых металлов, шелухой пшеницы / С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев, С.В. Свергузова // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2014. - № 6. – С. 183-186

38. Степанова, С.В. Физико-химические основы адсорбционной очистки воды от ионов железа шелухой пшеницы / С. В. Степанова // III н.-практ. конф. с международным участием «Техногенная и природная безопасность – ТПБ-2014»: сб. тр. 8-10 октября 2014 года. Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. – Саратов, 2014. – С. 221-225

39. Шаймарданова, А.Ш. Использование листового опада в качестве сорбционного материала по отношению к ионам железа / А.Ш. Шаймарданова, С.В. Степанова // Научно-исследовательские публикации. – 2015. – № 2 (22). – С. 79-81.

40. Шаймарданова, А.Ш. Использование химических реагентов для увеличения сорбционной емкости листового опада по отношению к ионам железа (II) / А.Ш. Шаймарданова, С.В. Степанова // Известия Уфимского научного центра РАН. – 2015. – № 3. – С. 31-35.

41. Alekseeva, A.A. 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 / A.A. Alekseeva, S.V. Stepanova // Science and Technology. – 2015. – С. 220-229

42. Степанова, С.В. Интеграция научно-исследовательских разработок в области очистки вод нефтехимических предприятий альтернативными реагентами «Хартия земли – практический инструмент решения фундаментальных проблем устойчивого развития»: сб. мат. Междун. науч.-практ. конф., посвященной 15-летию реализации принципов Хартии Земли в Республике Татарстан. – Казань, 2016. –С. 364-371