

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

Использование нетканых материалов в качестве сорбентов

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 2 курса 252 группы

направления 18.04.01 «Химическая технология»

Института химии

Пироговой Светланы Сергеевны

Научный руководитель

доцент, к.т.н.

Е.С. Свешникова

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

Р.И. Кузьмина

Саратов 2023

ВВЕДЕНИЕ

Магистерская работа Пироговой С.С. посвящена использованию отработанных углеродных материалов и полиэфирных нетканых волокон на основе отходов полиэтилентерефталата в качестве сорбентов.

В наши дни нефть является одним из наиболее широко распространенных токсичных классов загрязнителей. Масштабы нефтяных загрязнений растут одновременно с ростом добычи и потребления нефти, что усиливает опасность загрязнения окружающей среды.

Для обеспечения экологической безопасности актуальными являются задачи предупреждения загрязнения водных ресурсов и сокращение объемов накопления отходов. Эффективные и доступные сорбенты для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды можно изготавливать из вторичного сырья, что позволит решить обе задачи.

Развитие химической промышленности сегодня характеризуется повышенными требованиями к качеству продукции и снижению затрат на ее производство. Это стимулирует интерес к изучению эффективных способов вторичного использования отходов в качестве сырья.

Стоимость волокнистых сорбентов, применяемых для очистки различных сред достаточно высока, поэтому важной задачей является создание производства сорбентов с минимальными затратами. Сырьем, доступным в любых нефтедобывающих районах России, являются отходы и утилизированные термопласты бытового назначения, которые составляют 9-13 % массы твердых отходов. Вторичная переработка полиэтилентерефталата (ПЭТ) имеет не только экологическую, но и экономическую и социальную целесообразность.

С увеличением объема производства первичного волокнистого материала возрастает количество отходов, тогда как из переработанных углеродных волокон на сегодняшний день создается не так много продуктов. В связи с тем, что отходы углеродных волокон могут достигать 30-40% от производства [1], введение во

второй жизненный цикл этого сырья позволяет решить не только экологические, но и экономические проблемы.

Целью данной работы является изучение возможности использования отработанных нетканых углеродных материалов и полиэфирных нетканых волокон на основе отходов полиэтилентерефталата в качестве сорбентов для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды.

Задачи работы:

1. Проанализировать сорбционные свойства и структуру предложенных материалов;
2. Изучить сорбцию нефтепродуктов неткаными углеродными материалами и полиэфирными неткаными волокнами;
3. Сравнить свойства и эффективность исследуемых материалов.

Выпускная квалификационная работа Пироговой Светланы Сергеевны «Использование нетканых материалов в качестве сорбентов» состоит из 62 страниц и содержит следующие разделы:

Раздел 1. Сорбция в современном технологическом процессе нефтедобычи.

Раздел 2. Нетканые углеродные материалы: место на рынке, синтез, значение.

Раздел 3. Переработка полимерных отходов в сорбенты

Раздел 4. Экспериментальная часть.

Текст сопровождается 8 таблицами и 18 рисунками.

Основное содержание работы

В магистерской работе представлены сведения о получении и переработке нетканых углеродных материалов и полиэфирных волокон, их свойствах, а также о процессе сорбции в технологическом процессе нефтедобычи.

Нефтяная отрасль является одной из главных на сегодня для мировой экономики, поэтому нефтедобыча постоянно растёт, что сопровождается значительным загрязнением окружающей среды. Нефть — это один из основных загрязнителей биосферы. Нефтяные разливы приводят к крупномасштабным потерям ценного сырья одновременно с загрязнением окружающей среды.

Нефть малорастворима в воде и накопление нефтепродуктов происходит в основном на поверхности и на дне водоемов. Если толщина нефтяной пленки превышает 0.1 мм, то это замедляет процессы проникновения атмосферного кислорода в воду и удаления углекислоты из нее. Такие изменения в экосистеме могут привести к различным отклонениям в физиологической активности живых организмов, вызвать различные болезни, связанные с внедрением углеводов в организм, и изменениями в биологических особенностях среды обитания.

Для ликвидации загрязнений нефтепродуктами с водной поверхности существует 4 основных способа. Механический способ осуществляется с помощью разнообразных устройств и конструкций для сбора нефти. Физико-химический способ основан на использовании физико-химических явлений. В биологическом способе применяют различные микробиологические культуры. Фотохимический способ проходит при воздействии солнечного света и катализаторов.

Наибольшую востребованность из физико-химических методов очистки представляет сорбционный [2]. Он является эффективным и экономичным также и при многоступенчатой организации процесса. Благодаря этому методу можно

эффективно собирать и перерабатывать нефть и нефтепродукты с минимальными затратами.

В общем случае адсорбция нефти сорбентом происходит в три этапа: диффузия молекул нефти к поверхности сорбента, проникновение нефти в структуру сорбента под действием капиллярных сил, и, наконец, агломерация капель нефти в пористой и шероховатой структуре сорбента [3].

На основании исследований [4-6] можно сделать вывод, что адсорбция нефтепродуктов тесно связана с функциональными группами сорбента. Особую роль в этом процессе играют гидроксильные и карбонильные группы, которые являются ключевыми функциональными группами, отвечающими за адсорбцию нефти. Также важной характеристикой является морфология поверхности сорбента.

В последние годы активизировался поиск недорогих адсорбентов, обладающих высокой нефтеемкостью. Большое количество опубликованных статей за последнее десятилетие, посвященных ликвидации разливов нефти, свидетельствует о растущем внимании, уделяемом в настоящее время охране окружающей среды.

Для оценки качества нефтяных сорбентов применяют три основных показателя: нефтепоглощение, водопоглощение и плавучесть. Ключевым параметром эффективности является нефтеемкость сорбционного материала. Размер молекулы НП составляет от 4 до 10 нм, поэтому больший размер пор сорбента снижает сорбционную способность в результате преобладания в материале процессов десорбции над процессами сорбции, а меньший - не позволит нефти проникнуть в объём сорбента. Высокое водопоглощение можно устранить гидрофобизацией нетканых волокон [7].

Основная часть отходов углеродного волокна, образующихся в аэрокосмической и ветроэнергетической областях, являются новейшим источником энергии [8]. Однако разрушение материала энергоёмких производимых углеродных волокон не имеет никакого отношения к экологически

эффективному использованию материала. За последние годы были разработаны различные процедуры восстановления углеродных волокон, позволяющие их вторично использовать.

Углеродные волокна — это материалы класса углеграфитовых материалов. Структурные особенности таких материалов характеризуются ориентированной структурой исходных полимеров, из которых были получены, а также от специфической формы (волокно). Поверхность углеродных волокон состоит из плоскостей микрокристаллитов, расположенных параллельно гексагональным слоям ароматических углеродных колец, а также плоскостей, образованных гранями этих слоев, которые связаны силами Ван-дер-Ваальса. Кроме того, на участках, сформированных из краевых углеродных атомов ароматических колец, возможно существование различных функциональных групп.

При сорбции органических веществ из водных растворов углеродными материалами наиболее сильно проявляется физическая адсорбция. Энергия Ван-дер-ваальсового взаимодействия молекул воды с атомами углерода, образующими поверхность используемого сорбента, намного меньше энергии дисперсионного взаимодействия этих атомов с атомами углеродного скелета органических молекул, особенно в случае, когда углеродные скелеты молекул адсорбента имеют плоскую структуру и характеризуются сопряженной системой π -связей (ароматические соединения). Что приводит к избирательной адсорбции органических веществ из-за различия в энергиях взаимодействия молекул компонентов раствора с поверхностью углеродного волокна.

Основным компонентом углеродных волокон является углерод (до 95% масс.), а также могут содержаться гетероатомы (например, H₂, N₂, O₂, S), которые могут быть обнаружены в исходном сырье или мигрировать в них в процессе синтеза или подготовки материала.

В наши дни синтетические волокнистые материалы все больше используются для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов [9].

При глубине мезо-макропористого слоя углеродного волокна от 1000 до 5000 наблюдается повышенная сорбционная активность по отношению к углеводородам при соотношении мезо- и макропор в нем от 1:0,25 до 0,75.

Главным конкурентом нетканых материалов для текстильной отрасли является пищевая промышленность, поглощающая главный сырьевой компонент — ПЭТ, который в наибольшей степени ввиду более высокой рентабельности востребован производителями пищевой тары, чем текстильным сектором, например, для производства полиэфирного волокна, емкость рынка которого в РФ до сих пор мала по сравнению с лидерами (Германия, Китай, Корея, Япония, Индия) и обеспечивается за счёт «импортозависимости» [10].

Проблема снижения стоимости переработки и утилизации полиэтилентерефталат- содержащих отходов в наши дни стоит очень остро. Во многих странах ПЭТ компостируется, но площади, отчуждаемые для их складирования, стремительно растут, поскольку пластики, по прогнозам, разлагаются более 80 лет. Сжигание отходов полиэтилентерефталата не требует таких площадей, но, с экологической точки зрения, такой способ утилизации ПЭТ опасен из-за выбросов в атмосферу и захоронения или утилизации золы. Задача создания высоко рентабельной промышленной технологии и оборудования по переработке отходов полиэтилентерефталата в волокнистые материалы с последующим их использованием в качестве сорбента, является актуальной.

Полиэтилентерефталат является гидрофобным полимером, имеющий малое сродство к воде, как и нефть, водопоглощение ПЭТ составляет 0,3 %. При сорбции полиэтилентерефталатом происходит налипание молекул нефтепродукт на частицы полимера, при этом образуются глобулы [11]. Процесс сорбции протекает по физическому механизму- путем гидрофобного взаимодействия частиц сорбента и нефтепродукта, что подтверждается II типом изотермы сорбции по методу, предложенному Брунаэром, Эмметом и Тейлером- БЭТ, и свидетельствует о полимолекулярном процессе адсорбции.

Согласно экспериментальным данным, эффективность очистки воды таким сорбентом достигает 99% уже при массе 0,5 г / 100 мл. Кинетика процесса является важной характеристикой адсорбции [12]. Кинетическая кривая сорбции нефти сорбентом на основе полиэтилентерефталата изображена на рисунке 8. По данным на графике, наибольшая скорость сорбции отмечается в первые минуты, и после 10 минут она уменьшается.

Использование отходов полиэтилентерефталата при создании новых сорбентов является перспективным направлением. Данные адсорбенты обладают высокой эффективностью, низкой стоимостью, отличаются высокими показателями физико-химических свойств, являются доступными, легко перерабатываются и модифицируются.

В дальнейшем было проведено комплексное исследование сорбционной активности с применением модельных сорбатов - красителя метиленового голубого, йода, индикатора метилового оранжевого и электролитов- гидроксида натрия и соляной кислоты. По величине сорбционной активности йода можно определить содержание микропор с размерами диаметров 0,6 – 1,5 нм, а по сорбции метиленового голубого и метилового оранжевого - содержание мезопор с размерами 1,5 – 50 нм. Сорбционная ёмкость по электролитам также дает представления о микропористой структуре предлагаемых сорбентов. Исследованы основные свойства материалов, такие как водопоглощение и нефтепоглощение. Рассмотрены способы утилизации отработанных сорбентов. Проведено сравнение нетканого углеродного материала и полиэфирного нетканого волокна с аналогами на основе растительного и минерального сырья.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате работы можно сделать следующие выводы:

1. Полученные данные по адсорбции модельных сорбатов (красителя метиленового голубого, йода, индикатора метилового оранжевого и электролитов – гидроксида натрия и соляной кислоты) подтверждают предположение, что отработанные нетканые углеродные материалы и полиэфирные нетканые волокна обладают развитой пористой структурой и могут быть исследованы в качестве нефтесорбентов.

2. Предложенные материалы исследованы для адсорбции нефти в статических условиях из модельных растворов. Наибольшей сорбционной способностью по нефти обладает отработанный нетканый углеродный материал 18,2 г/г, наилучшую очистку воды от нефти дает образец с большей толщиной (9 мм.). Полиэфирные нетканые волокна с поверхностной плотностью материала 150 г/м² и 200 г/м² обладают наиболее высокой нефтеёмкостью, 9,2 г/г и 8,9 г/г соответственно. Процесс адсорбции данными материалами доминирует в случае наличия на поверхности тонких плёнок нефти.

3. Отработанные нетканые углеродные материалы и полиэфирные нетканые волокна с поверхностной плотностью материала 150 г/м² и 200 г/м² обладают наиболее высокой сорбционной активностью по нефти за счет большего содержания мезопор. Анализ по сравнению сорбционной способности сорбентов с аналогами на основе растительного и минерального сырья показал их конкурентоспособность.

Таким образом, отработанные нетканые углеродные материалы и полиэфирные нетканые волокна на основе отходов полиэтилентерефталата возможно использовать в качестве сорбентов на водной поверхности технических водоемов для сбора нефти и нефтепродуктов и для доочистки производственных стоков.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Мухин В.М. Активные угли России / В.М. Мухин, А.В. Тарасов, В.Н. Клушин // М.: Металлургия. – 2000. – 352 с.
2. Кахраманлы Ю.Н. Исследование процесса сорбции нефти и нефтепродуктов пенополимерными сорбентами при аварийных разливах на поверхности грунта/ Ю.Н. Кахраманлы, К.Ю. Аджамов // Нефть и газ Западной Сибири: мат-лы Международ. науч. - техн. конф., посвящ. 55-летию ТюмГНГУ. – Тюмень: ТюмГНГУ. – 2011. – Т. IV. – С. 321-324.
3. Tansel B. Removal of emulsified fuel oils from brackish and pond water by dissolved air flotation with and without polyelectrolyte use: pilot-scale investigation for estuarine and near shore applications / B. Tansel, B. Pascual // Chemosphere. – 2011. – Vol. 85(7) . – P. 1182–1186.
4. Abdullah M.A. Physicochemical and sorption characteristics of Malaysian *Ceiba pentandra* (L.) Gaertn. as a natural oil sorbent / M.A. Abdullah, A.U. Rahmah, Z. Man // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – Vol. 177 (1-3) . – P. 683–691.
5. Srinivasan A. Oil removal from water using biomaterials / A. Srinivasan, T. Viraraghavan // Bioresource Technology. – 2010. – Vol. 101(17). – P. 6594–6600.
6. Wang J. Effect of kapok fiber treated with various solvents on oil absorbency / J. Wang, Y.Zheng, A.Wang // Industrial Crops and Products. – 2012. – Vol. 40. – P. 178–184.
7. Малышкина Е.С. Классификация сорбентов, используемых в технологиях очистки сточных вод от нефтепродуктов // Градостроительство и архитектура. – 2020. – Т. 10. – №3. – С. 26-34.
8. Малаховский С. С., Мишкин С. И. Основные тенденции получения и применения вторичных углеродных волокон // Композитный мир. – 2019. – №5. – С.46-51.

9. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных: учебное пособие / Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева – 2015. – 132 с.

10. Тенденции рынка нетканых материалов 2020. [Электронный ресурс] URL: <https://plastinfo.ru/information/articles/710/> (дата обращения 08.02.2023).

11. Особенности очистки воды от нефтепродуктов с использованием нефтяных сорбентов, фильтрующих материалов и активных углей / Веприкова Е.В. [и др.] // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2010. – №3. – С. 285-304.

12. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Химия. – Л.– 1982. – 168 с.