

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Московский автомобильно-дорожный
государственный технический университет (МАДИ)»**

На правах рукописи

Исаева Ирина Юрьевна

**Ликвидация последствий загрязнений окружающей среды сорбентами на
основе полимерных отходов**

1.5.15 – Экология (технические науки)

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
кандидат технических наук
Одинокова Ирина Вячеславовна

Москва – 2025

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ОБЗОР СОВРЕМЕННОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	9
1.1. Современное состояние утилизации полимерных отходов.....	9
1.2. Использование ПС в мировом хозяйстве.....	10
1.3. Существующие способы переработки полимеров.....	12
1.4. Виды воздействия пенополистирола на окружающую среду.....	15
1.5. Анализ прогнозируемых объемов полимерных отходов ПС.....	18
1.6. Виды воздействия нефтепродуктов на окружающую среду и человека..	20
1.7 Обзор сорбентов, применяющихся для ликвидации разливов нефтепродуктов	
	23
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	32
2.3. Анализ экологической безопасности по фитотоксичности.....	48
2.4. Обоснование актуальности разработки композитного сорбента.....	53
2.5. Основные критерии конкурентоспособности сорбента.....	54
2.6. Перечень требований к получаемому сорбенту.....	54
3 ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНОГО СОРБЕНТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО	
СВОЙСТВ.....	58
3.1. Этапы разработки композитного сорбента.....	58
3.2. Улучшение свойств композитного сорбента путем применения ПАВ.....	63
3.3. Улучшение эксплуатационных характеристик.....	78
3.4. Термогравиметрический анализ композитного сорбента.....	86
4. ОЦЕНКА ВЕРОЯТНОГО ПРЕДОТВРАЩЕННОГО УЩЕРБА.....	88
4.1. Методика оценки вероятного предотвращенного ущерба.....	88
4.2. Расчет размеров загрязнения окружающей среды для разных вариантов	
ликвидации разливов.....	91
4.3. Эксплуатационные затраты.....	93
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	97
ВЫВОДЫ.....	99

Список литературы.....	103
Приложение 1 Акт об использовании результатов научных исследований диссертационной работ для НПП «АРЕАЛ».....	117
Приложение 2 Акт об использовании результатов научных исследований диссертационной работы для ООО «ТЭК Салават».....	118
Приложение 3. Акт об использовании результатов научных исследований диссертационной работы для ОАО «ЦАСЭО».....	119
Приложение 4. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.....	120

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Вспененный полистирол (ПС) широко применяется в качестве материалов контейнеров для пищевых продуктов. При этом бывший в употреблении ПС практически не используется и не перерабатывается. Вследствие специфических свойств не утилизированный ПС представляет опасность для окружающей среды. ПС одноразового использования при разложении выделяет опасные и ядовитые вещества, которые загрязняют грунтовые воды и почву. При возгорании несанкционированных свалок, в составе которых находится ПС, происходит горение и тление, в результате которых в воздух попадают вещества разного класса опасности. При этом наличие отработанного ПС обеспечивает содержание веществ 2 и 3 класса опасности в продуктах горения и тления. Это приводит к возникновению целого ряда экологических и инженерно-экономических проблем, а именно:

- экологические проблемы - негативное воздействие полимерных отходов на окружающую среду (загрязнение почв, водоемов и т.д.);
- инженерно-экономические проблемы – обусловлены нерациональным использованием вторичных ресурсов, содержащихся в полимерных отходах.

В настоящее время применяют несколько способов утилизации полимерных отходов: сжигание, захоронение и вторичная переработка. Однако, каждый из этих методов имеет ряд существенных недостатков, таких как экологическая опасность, трудности, связанные с подготовкой отходов к переработке, низкая эффективность, технологические сложности, а также потеря ценного вторичного ресурса.

Анализ научно-технической информации выявил возможность использования ПС отходов при производстве сорбентов для сбора и ликвидации разливов нефтепродуктов. Рациональный подход к решению задачи утилизации полимерной составляющей ТКО/ТБО, а также эффективное решение задачи локализации и ликвидации разливов нефтепродуктов с использованием сорбента,

полученного на основе отработанного ПС не только способствует улучшению экологической обстановки, но и расширение перечня сорбентов отечественного производства обуславливает актуальность исследований в рассматриваемой области.

Степень разработанности темы

Основным направлением исследования для решения вышеописанной задачи является переработка полимерной составляющей с целью использования в качестве компонента сорбентов или как основного материала для производства сорбентов. В пользу такой целесообразности свидетельствуют результаты исследования эффективности применения сорбентов, полученных путем переработки полимерных отходов. Исследования в области утилизации отработанного ПС связаны с решением задач по созданию полимерных композитов с заданными эксплуатационными характеристиками и исследованием влияния наполнителей различной природы на свойства полученного композита, а также определением влияния соотношения состава, строения и основных свойств композита. Основной областью применения полученных композитных материалов является сорбция аварийных разливов нефтепродуктов на суше.

Однако, несмотря на огромное количество сорбентов для сбора разливов нефтепродуктов, к основным факторам, ограничивающим применение сорбентов можно отнести: стоимость, недостаточную сорбционную емкость по отношению к нефтепродуктам, длительность процесса сорбции, сложности при нанесении на загрязнитель и сборе загрязненного сорбента, а также сложности в подготовке и процессе утилизации загрязненного сорбента.

Целью работы является снижение негативного воздействия на население и окружающую среду (ОС) полимерных отходов ПС за счет их утилизации с получением вторичных материалов (композитных), используемых для ликвидации разливов нефтепродуктов.

Задачи работы.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. исследовать состав и свойства сорбентов, используемых для ликвидации

- разливов нефтепродуктов;
2. обосновать оптимальный состав композитного сорбента с повышенной нефтеемкостью и исследовать его свойства;
 3. обосновать способ ликвидации разлива нефтепродуктов при использовании полученного композитного сорбента;
 4. оценить возможность применения разработанного адсорбента в решении вопросов локализации и ликвидации разливов нефтепродуктов.

Научная новизна:

Разработан способ снижения негативных последствий от воздействия ПС на окружающую среду и ликвидации ЧС, связанных с загрязнением поверхностей нефтепродуктами, отличающийся от известных тем, что в процессе утилизации ПС получают композитный сорбент, используемый для ликвидации последствий разливов нефтепродуктов локального значения. Полученный композитный сорбент имеет высокую нефтеемкость и низкую себестоимость.

Практическая и теоретическая значимость

При утилизации полимерного отхода – ПС, разработанным методом, получен новый композитный материал, используемый для ликвидации разливов нефтепродуктов. Композитный сорбент показал высокую нефтеемкость, превышающую по своим показателям существующие сорбенты подобного сегмента в среднем на 39 %. Оценка эффективности предлагаемых технических решений по вероятному предотвращенному ущербу при применении технологии утилизации полимерного отхода ПС доказывает рациональность разработанного способа.

Методология и методы исследования

Методологическая основа диссертации представлена анализом современной научной литературы по теме работы, а также общепринятыми методами проведения лабораторных исследований и обработки экспериментальных данных.

Положения, выносимые на защиту:

- Обоснование состава и параметров композитного сорбента, получаемого при утилизации полимерных отходов, для ликвидации разлива

нефтепродуктов.

- Результаты оценки эффективности, полученного композитного сорбента.
- Алгоритмы получения и применения разработанного композитного сорбента.
- Результаты оценки разработанного способа утилизации полимерного отхода с получением композитного сорбента по вероятному предотвращенному ущербу.

Апробация результатов работы:

Основные материалы, положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на научно-практических конференциях: Москва The VII International Scientific and Practical Conference "Information Technologies and Management of Transport Systems" (ITMTS 2021); Орел, XV Международная научно-практическая конференция, посвящённая Международному году фундаментальных наук в интересах устойчивого развития; Москва, РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2023; Бирск, Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием, Бирский филиал УУНиТ, 2024; Новосибирск, Международная научно-практическая конференция, 2024; Бирск II Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием, Бирский филиал УУНиТ, 2025.

По материалам диссертации опубликовано 12 научных статей, в том числе 2 научные статьи опубликованы в рецензируемых научных изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования, 2 научных статьи опубликованы в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень, рекомендованный ВАК РФ, 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ и 6 работ в других изданиях.

Достоверность результатов исследования

Достоверность обеспечивается проведением экспериментальных исследований при использовании методов планирования эксперимента, применением аттестованных методик анализа и специальных методик экспериментальных исследований, применением современного программного

обеспечения (Microsoft Excel, Statistica). Анализ летучих компонентов осуществлялся на Спектрофотометре ПЭ-5400УФ и газоанализаторе "Полар".

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в анализе научной литературы; планировании, подготовке и проведении экспериментов; обработке и интерпретации полученных результатов, написании статей, тезисов к конференциям и диссертации. Автором разработана математическая модель для нахождения параметров процесса нефтепоглощения, для этого использована методика полного факторного эксперимента ПФЭ 2n. В результате полученная математическая зависимость нефтеемкости сорбента от массы всех компонентов помогла определить оптимальный состав композитного сорбента; в лабораторных условиях была исследована сорбционная емкость композитного сорбента на различных твердых поверхностях и описаны факторы, способствующие этому. Автором экспериментально получены значения сорбционной емкости материала в статических условиях по отношению к нефтепродуктам, а также исследованы адгезионные свойства; на основе методики оценки вероятного предотвращенного ущерба произведен расчет размеров загрязнения окружающей среды для разных вариантов ликвидации разливов. Все основные положения, выводы и результаты, полученные в работе, принадлежат автору исследования.

Структура и объем диссертации.

Работа состоит из введения, четырех глав, заключения и приложений. Текст диссертации изложен на 120 страницах, включая 32 рисунка, 58 таблиц и 4 приложения. Список литературы включает 118 публикаций отечественных и зарубежных авторов.

1. ОБЗОР СОВРЕМЕННОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Современное состояние утилизации полимерных отходов

В современном мире почти 100 % твердых коммунальных отходов не перерабатывают. К ним приминают два варианта переработки: складирование на полигонах или сжигание. В отвалах и хранилищах Российской Федерации накоплено около 80 млрд. тонн твердых отходов. Однако, по данным экономистов, сфера обращения ТБО – одна из самых рентабельных и стабильных производственных областей в мире [1, 2]. В декабре 2018 г. в рамках нацпроекта «Экология» был утвержден федеральный проект «Комплексная система обращения с твердыми коммунальными отходами (ТКО)». Согласно проекту к 2024 г. сортировке, разборке и очистке должно подвергаться 60% всех ТКО, а 60% отсортированных отходов должно потом отправляться на утилизацию. Не менее 30% всех ТКО приходится, по данным ассоциации «Чистая страна», на долю упаковки товаров (другие эксперты считают, что эта доля еще выше – до 50%). Согласно действовавшей системе норматив утилизации упаковки составлял в зависимости от ее материала от 10 до 45% (например, на пластик – 20%, на картон – 45%, на стекло – 25%, на металлы – 20 – 30%) [3]. Проведенные специалистами Greenpeace¹ исследования выявили, что доля пластиков в отходах, попавших в окружающую среду, на территории Куршской косы, составила от 80 до 87%. При этом ПС составляет 10, 3% всех полимерных отходов [4]. Согласно данным, приведенным в руководстве по реализации Директивы 2019/904Е Европейского союза (ЕС) по одноразовым пластикам и системам оборота многоразовой упаковки на территории ЕС: 50% вспененного полистирола сжигают, а 50% - отправляют на свалки [5]. Из выше приведенных данных следует, что не смотря

1 Распоряжением Министерства юстиции Российской Федерации № 703-р от 29.05.2023 г. организация включена в Перечень иностранных и международных организаций, деятельность которых признана нежелательной на территории Российской Федерации

принятые меры правительственного содействия и поддержки очень небольшой объем ТБО идет на переработку, остальное попадает на организованные или стихийные свалки. Однако даже собранные отходы не возвращаются в оборот, а идут на сжигание. Это приводит к потере до 60% полезного сырья, которое можно получить из отходов таких, как картон, бумага, полимерные материалы, в том числе отработанный ПС.

1.2. Использование ПС в мировом хозяйстве

В промышленности полистирол получают полимеризацией стирола при повышенной температуре блочным, эмульсионным или супензионным методами. Это объемный, сложный, дорогостоящий и крупнотоннажный технологический процесс [6]. Стоимость конечного продукта, как и вообще полимеров, довольно высока, хотя полистирол является одним из самых распространенных полимеров в мире, занимая 4-е место после полиэтилена, поливинилхлорида и полипропилена [7].

По данным специалистов использование полимерных материалов происходит практически во всех сферах промышленного производства. Это обусловлено тем, что синтетические полимерные материалы по исследуемым физико-механическим характеристикам превосходят биоразлагаемые полимерные материалы. Однако, авторы также отмечают, что полистирол, в отличие от биополимеров практически не утилизируются в природе естественным путем. [8, 9]. Пенополистирол (вспененный полистирол) это уникальный по спектру применения и соотношению «цена/качество» материал. Относительная легкость в производстве, хорошие эксплуатационные качества, делают его одним из наиболее востребованных и перспективных материалов на рынке. В Европе с 2009 г. вспененный полистирол – единственный вид полистиролов, разрешенный к контакту с пищей [9]. Производство полимеров стирола в последние годы находится на уровне 550 тыс. тонн в год. По статистическим данным, предоставленным следующими компаниями: Росстат (ПЭ, ПП, ПВХ, ПС),

BusinesStat, «Альянс–Аналитика», СИБУР (ПЭТ), а также компанией Simplex [10] на рисунке 1.1, приведён объем производства полимеров по видам в период с 2017 по 2022 г.

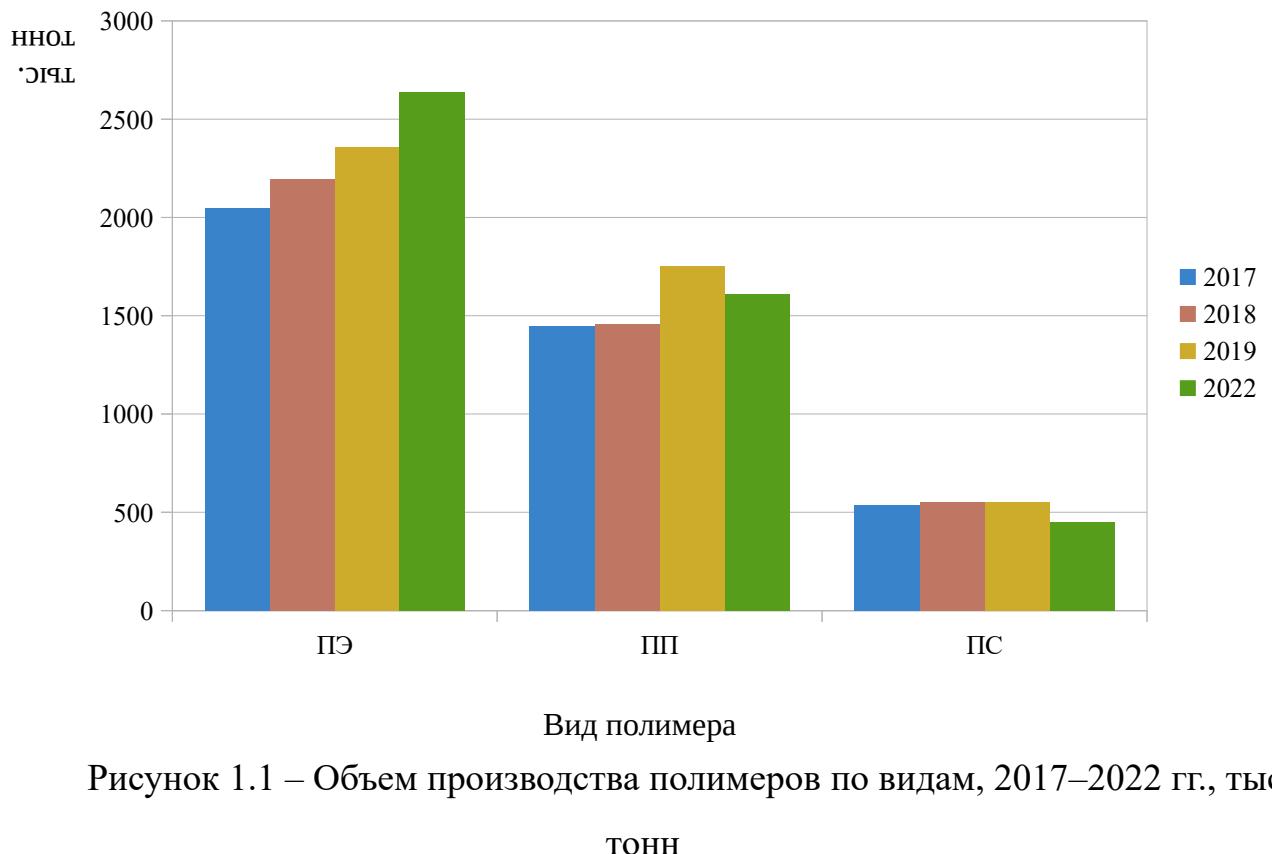


Рисунок 1.1 – Объем производства полимеров по видам, 2017–2022 гг., тыс. тонн

Характеристики и, как следствие, применение стирола зависит от вида полимера.

Классификация полимеров стирола (ПС):

- полистирол общего назначения (ПСОН, GPPS),
- ударопрочный полистирол (УПС, HIPS),
- вспенивающийся полистирол (ПСВ, EPS, пенопласт),
- акрилонитрил-бутадиен-стирольные пластики (АБС, ABS)
- стирол-акрилонитрильные (САН, SAN) пластики;

Пенополистирол применяют в следующих отраслях промышленности: Пищевая промышленность: пищевая упаковка, одноразовая посуда, ударопрочные контейнеры и сложные формы из пенополистирола. Машиностроение: модели для литья, утеплители, упаковка, детали интерьера и внешней отделки автомобилей,

колпаки колес. Сельское хозяйство: теплоизоляционные конструкции, Садоводство: используется для разрыхления почвы (пенополистирольная крошка). Отделочные и художественные работы – широко применяется для имитации лепнины в интерьере и наружной отделке зданий. Кроме того, тарелки, чашки, боксы, игрушки, конструкторы, сантехнические товары, спортивные товары, садовый инвентарь и др. [11–14].

Полимерные материалы после использования изделий в значительной степени сохраняют способность к повторной переработке, не теряя своих свойств. Именно этими свойствами определяется растущий интерес к вторичной переработке полимерных материалов.

Однако, по оценкам специалистов, основной проблемой при переработке пластмасс является высокая гетерогенность полимеров, присутствующая во многих пластиковых отходах, или смешанный способ их сбора [15]. Большая вариативность полимерных материалов и эксплуатационные загрязнения затрудняют переработку по замкнутому циклу [16].

1.3. Существующие способы переработки полимеров

Вторичное использование ПС основано на утилизации с учетом особенностей ПС – отходов. Таких как: сильно загрязненные промышленные отходы или технологические отходы производства (полученные при литье под давлением, экструзии и прессовании), также можно выделить изношенные изделия; отходы ПС и смешанные отходы [17–20]. Технологические отходы ПС по своим физико-механическим и технологическим свойствам не отличаются от первичного сырья. Эти отходы являются возвратными и в основном используются на тех предприятиях, где они образуются. Их можно добавлять к первичному ПС или использовать в качестве самостоятельного сырья при производстве различных изделий [21].

Основные способы обращения с полимерными отходами можно представить двумя основными направлениями: механическая и химическая переработка, а

также переработки считающая две предыдущие [22]. Химическая рекуперация, включает в себя химические вещества, например, сырье, такое как мономеры извлекаемые и /или превращаемые из пластикового материала. Также к этому виду можно отнести каталитическую деполимеризацию или термическую деструкцию (термолиз) [23]. Пиролиз также считается эффективным способом переработки, продукты которого, можно использовать в качестве химического сырья или в качестве энергии, тем самым сводя к минимуму зависимость от невозобновляемых ископаемых видов топлива и одновременно позволяют решать проблему захоронения отходов [24, 25].

Авторами следующего исследования предлагается способ переработки полистирола с получением связующих и kleев широкого назначения. В частности, разработаны способы компактирования и рецептуры формовочных и стержневых смесей на основе растворов отходов ПС в живичном скипидаре [26, 27].

Также предлагается утилизация полистирола путем термокомпактирования. Авторы предлагают схему реализации, которая содержит: емкость для отходов ППС, весы, дробилку для измельчения до необходимого (заданного) размера гранул, ленточный конвейер, печь с температурой нагрева не ниже 160°C, емкость для сбора готового продукта, в случае необходимости – сита для фракционирования гранул, средства для их расфасовки и складирования. Авторы также отмечают, что термокомпактированные зернистые отходы ПС без затруднений перемешиваются с частицами наполнителя и, обладая термопластичными свойствами полимера полистирола, служили связующим при создании новых полимерных композиционных материалов [28].

Существует способ утилизации полимерных отходов в низкотемпературной неравновесной плазме [29]. Возбуждение низкотемпературной плазмы пониженного давления в кислороде приводит к генерации активных частиц (атомов, радикалов, возбужденных молекул, ионов и других), воздействие которых на полимерные материалы приводит к деструкции последних до простых летучих продуктов: CO, CO₂, H₂, HCl и других. Автор отмечает, что варьируя параметры разряда и режимы обработки можно добиться степени разложения до 100 %.

Поэтому, использование плазмы данного вида для переработки полимерных материалов представляет несомненный интерес и может быть целесообразным как с точки зрения снижения мощности токсичных выбросов, так и повышения энергетической эффективности процесса утилизации полимеров.

Получение различных пленкообразующих защитных материалов [30] также является способом утилизации ПС. Авторы отмечают, что в качестве картиных лаков в живописи применяются составы на основе мягких натуральных смол. При этом лаковая пленка из этих смол имеет слабую стойкость в условиях контакта с атмосферной влагой, она хрупкая, мягкая, быстро стареет, трескается, имеет пониженную эластичность. Полученное по их методике покрытие из ПС лишено перечисленных недостатков.

Стоит отметить, что подавляющему большинству пластиковых отходов (например, большей части упаковки, пластика из электроники, пластика и полимеров из транспортного и строительного секторов) необходима сортировка для получения высококачественного вторичного сырья [31].

Опираясь на перечисленные методы можно выделить основные стадии вторичной переработки полимерных материалов, которые включают:

- сбор пластмассовых отходов потребления, а также бракованных изделий;
- сортировку по виду материала, по цвету, по марке;
- предварительную очистку от загрязнений, промывку;
- дробление (твёрдые толстостенные отходы – ящики, брак и т.п.);
- повторную промывку материала (если необходимо) с последующей сушкой;
- переработка отходов полимеров;
- повторное применение до окончательной утилизации отходов.

Однако, разложение полистирола возможно без применения специальных средств и способов переработки.

Не биодеградируемые полимеры могут разлагаться / фрагментироваться с помощью таких механизмов, как тепло и свет, и химическими, такими как окисление, ионное излучение и гидролиз. Некоторые вещества, такие как CO, SO₂, NO и озон (O₃) также могут играть важную роль в разложении полимеров [32].

Недавно были проведены исследования срока разложения полистирола под воздействием солнечных лучей. Авторами были смоделированы процессы фотохимического окисления. Для этого использовали симулятор солнечного света, интенсивность излучения которого была в 3–10 раз выше, чем интенсивность природного солнечного. При этом было показано, что скорость деградации зависит от добавок введенных в полимер при производстве. Было показано, что полное разложение образцов должно занять не тысячелетия, а сотни (100 – 300) лет, а частичное – десятки (10 – 50) [33].

Также к биологическим методам деструкции полистирола можно отнести утилизацию посредством биодеградации полистирола мучным червем. Кроме того, авторы рассматривают возможность выделение микроорганизмов-биодеструкторов из пищеварительного тракта мучного червя и их дальнейшее исследование на способность использовать полистирол в качестве основного источника углерода [34].

Итак, при переработке отработанного ПС необходимо учитывать тот факт, что технологические и физико-механические свойства имеют мало отличий от сырья. Другими словами, отработанный ПС является возвратным ресурсом. Поэтому, несмотря на ряд сложностей в получении чистого вторичного сырья, например сортировка, промывка, дробление такой подход целесообразен, так как имеет два больших преимущества: снижает негативную нагрузку на окружающую среду и ведет к экономии ресурсов. Приведенные преимущества отвечают общемировой тенденции направленной на снижения негативной нагрузки на окружающую среду от деятельности человека.

1.4. Виды воздействия пенополистирола на окружающую среду

Не утилизированный ПС оказывает негативное воздействие окружающую среду, так как срок его разложения десятки лет.

Основные виды воздействия:

- увеличение общего количества неразлагающихся отходов потребления (полимерные материалы не подвергаются гниению, коррозии);
- конечные продукты разложения пенополистирола – ароматические углеводороды;
- токсичные добавки, присутствующие в некоторых видах полистирола.

Продукты разложения пенополистирола зависят от механизма деградации, который происходит при взаимодействии полимерного отхода с окружающей средой. На молекулярном уровне существуют различные механизмы деградации, и доминирование одного механизма над другими часто зависит от типа полимера. Разрыв цепи, например, включает в себя разрыв химических связей молекулы полимера и хотя это часто происходит случайным образом, для некоторых полимеров это происходит на концевых цепях полимера (деполимеризация) [35].

Другим механизмом деградации является удаление цепи, в соответствии с которым высвобождаются боковые атомы/группы, присоединенные к полимерной цепи; обычно это летучие молекулы [36, 37].

Также стоит отметить, что полистирол при взаимодействии с окружающей средой может в некоторой степени деполимеризоваться в свои мономеры [38].

Химические вещества, присутствующие в пластмассах, потенциально могут мигрировать из пластикового изделия в среду, контактирующую с изделием, а также могут медленно мигрировать внутри пластика к поверхности.

Авторы следующего исследования всесторонне проанализировали миграцию различных химических веществ из пластиковых упаковочных материалов при нагревании и комнатной температуре при различных условиях

хранения. Было выявлено, что на миграцию стирола из полистирола влияли содержание жира в среде и температура [39].

Например, в исследовании посвященном влиянию добавок, содержащихся в полистироле, было выявлено повышенное содержание гексабромциклогодекан (ГБЦДД) в устрицах на ферме, где использовались буи из полистирола, содержащие ГБЦДД [40, 41].

В следующей работе авторами исследовано влияние мономеров стирола, а также микро и наноразмерных частиц на живые системы. Показано, что микро и наноразмерные частицы, которые содержат остаточные мономеры, оказывали низкую, но значительную цитотоксичность на клетки млекопитающих, в то время как синтезированный собственными силами ПС после тщательной очистки для снижения содержания стирола этого не делал. Что доказало отрицательное влияние стирол мономера, образующего при деградации ПС, полученного на производстве. В то же время, было показано, что частицы ПС сами по себе приводили к иммобилизации дафний [42].

Воздействие на человека

Пенополистирол безвреден и широко используется как упаковочный материал в пищевой промышленности (при этом содержание остаточного мономера в нем не должно превышать 0,1 % по массе). Для других областей, например, для автомобильной промышленности, допустимое содержание мономера в пенополистироле 0,5–0,7% [43].

Однако, современные исследования доказали, что стирол и некоторые другие ароматические соединения способны мигрировать из упаковок, выполненных из полимеров в продукты питания [44]. Авторами следующего исследования было показано, что максимальная концентрация стирола в жидкости, находящейся в упаковке, составляла 29,5 мкг/л, а через год концентрация стирола была увеличена до 69,53 мкг/л. Было выявлено, что температура играет важную роль в миграции мономера стирола из полистирола. Также отмечено, что на миграцию влияет состав ПС и время [45, 46].

В нескольких исследованиях сообщалось о миграции стирола в пищевые

продукты [47, 48] и оценивалось ежедневное воздействие стирола в 18, 2–55, 2 мкг для отдельных лиц при годовом воздействии 6,7–20, 2 г. Такой уровень воздействия вызывает раздражение органов и кожи человека, а также неврологические расстройства [49].

Анализ литературных источников доказал негативное влияние не утилизированного ПС на окружающую среду и человека. Основными источниками воздействия является не только вклад в общий объем ТБО, но токсичная составляющая, представленная ароматическими углеводородами, а также добавками, входящими в состав. Показано, что добавки, содержащиеся в ПС, могут мигрировать в окружающую среду при взаимодействии с ней и наносить вред живым организмам. Например, был выявлен значительный цитотоксический эффект оказываемый на клетки млекопитающих. Также, авторами исследований было показано, что ароматические соединения, в том числе и стирол способны мигрировать из упаковок в продукты питания. Таким образом, проблема утилизации отработанных полимерных отходов, в том числе отработанного ПС, является актуальной.

1.5. Анализ прогнозируемых объемов полимерных отходов ПС

По оценкам специалистов, в ближайшие 10 лет производство и потребление полимерных материалов в России будет расти опережающими темпами в сравнении с темпами роста промышленного производства, что будет способствовать дальнейшему обострению экологических и экономических проблем, обусловленных соответствующим ростом образования полимерных отходов. Согласно статистическим данным, приведенным в обзоре рынка крупнотоннажных полимеров за 2020 г. в последние годы мировые мощности по выпуску полистирола составили около 23 млн. тонн. Также в обзоре, опираясь на данные Trademap/UN Comtrade представлена динамика сравнения по объемам мировой торговли ПЭ, ПП, ПС, ПВХ и ПЭТ (рисунок 1.2).

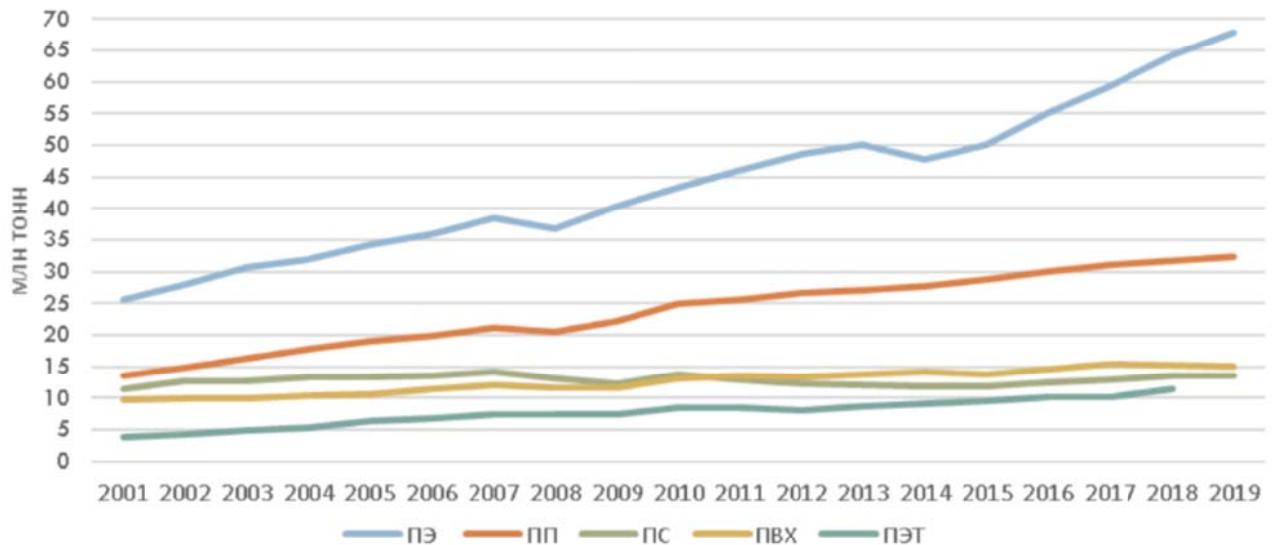


Рисунок 1.2 – Объемы мировой торговли ПЭ, ПП, ПС, ПВХ и ПЭТ

Согласно данным Агентства PrecedenceResearch, объем мирового рынка полимеров достиг в 2022 году \$716, 83 млрд и, как ожидается, достигнет около \$1, 2 трлн к концу 2032 года, при этом совокупный годовой темп роста составит 5, 4% в период с 2023 по 2032 год. По мнению специалистов, на сегодняшний день мощности по выпуску полимеров в мире загружены процентов на 80. При этом мощности по выпуску полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) в мире составляют 65, 2 млн тонн при потреблении 53, 4 млн т; полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) — 24, 4 млн тонн при потреблении 20, 6 млн тонн, а по полипропилену (ПП) — 108, 3 млн тонн при потреблении 87 млн тонн [50].

По оценкам специалистов производство полимеров стирола в ближайшем будущем останется на уровне 550 тыс. тонн в год [50].

Несмотря на не большой прогнозируемый рост производства и потребления полимеров стирола по сравнению с остальными видами полимеров, спрос на ПС остается устойчивым, а, следовательно, производство продукции и поступление отработанного ПС в окружающую среду будет расти.

1.6. Виды воздействия нефтепродуктов на окружающую среду и человека

Практика интенсивного освоения и преобразования геологической среды в России, странах Европы и в мире имеет многочисленные примеры катастрофических ситуаций, связанных с углеводородными загрязнениями почвогрунтов и подземных вод, миграционными процессами к местам питьевого водозабора, а также созданием пожаро-взрывоопасных ситуаций [51].

Специфической особенностью нефтезагрязнения является отрицательное воздействие на живые организмы, приводящее к их гибели, миграции и снижению энергетического обмена. В зависимости от концентрации нефтепродуктов наблюдается снижение видового разнообразия и численности биообъектов [51].

Негативному воздействию нефтезагрязнения подвергаются различные объекты окружающей среды. Примеры представлены в таблице 1.6.1.

Токсичность нефтепродуктов и выделяющихся из них газов определяется, главным образом, сочетанием углеводородов, входящих в их состав. Тяжелые бензины являются более токсичными по сравнению с легкими, а токсичность смеси углеводородов выше токсичности ее отдельных компонентов [55].

Особенно остро стоит проблема загрязнения среды углеводородами для Каспийского моря и прикаспийских стран. Бакинская бухта исторически является «амбаром» для нефтепродуктов. Исследование показало, что здесь грунт до глубины 3, 5–5, 7 м насыщен нефтепродуктами, а в верхнем его слое глубиной 20–25 см доля нефтепродуктов составляет 67% от общего веса.

Негативному воздействию подвергаются различные объекты окружающей среды. В таблице 1.6.1, рассмотрены виды и объекты воздействия [52–54].

Таблица 1.6.1 – Объекты и виды воздействий на окружающую среду.

Объекты воздействия	Виды воздействия
<p>Объекты окружающей среды:</p> <ul style="list-style-type: none"> • атмосферный воздух; • поверхностные и подземные воды; • почва; • растительность (сенокосы, пастбища, многолетние насаждения); • животный мир: рыба, птица, дикие животные, насекомые; • особо охраняемые природные территории (заповедники, памятники природы, заказники и др.) 	<ul style="list-style-type: none"> • Углеводородное загрязнение при испарении во время аварийных разливов; загрязнение воздуха продуктами горения. • Загрязнение нефтепродуктами при аварийных разливах. • Повреждение или деградация почв; потеря продуктивных свойств почв. • Исчезновение редких видов растений, а также хвойных лесов; деградация лесных массивов. • Гибель планктона и других групп организмов; снижение рыбопродуктивности; исчезновение редких видов животных; нарушение путей миграции. • Разрушение и повреждение экосистем; загрязнение зон рекреации.

Все углеводороды влияют на сердечнососудистую систему и на показатели крови (снижение содержания гемоглобина и эритроцитов), также вызывают поражение печени, нарушение деятельности эндокринных желез. В результате хронической интоксикации происходит снижение не специфической иммунной защиты организма, что в свою очередь открывает дорогу многим заболеваниям как аллергической, так и не аллергической природы [56].

Предельные углеводороды химически наиболее инертны, но все, же являются токсикантами. Характерна неустойчивость реакций центральной нервной системы, возникающая под влиянием паров углеводородов. По мере увеличения числа углеродных атомов в пределах гомологического ряда возрастает их наркотическое действие и уменьшается их летучесть и, следовательно, степень их

практической токсичности. Предельные углеводороды (парафины) в то же время оказывают меньшее токсическое действие, чем непредельные углеводороды с тем же количеством углеродных атомов [57].

Бензин

Степень токсичности бензина определяется суммарным действием входящих в его состав углеводородов и различных добавок. Наиболее токсичны ароматические углеводороды, менее токсичны метановые и нафтеновые углеводороды [57].

Все виды бензина обладают выраженным действием на сердечнососудистую систему. Раздражение рецепторов вызывает возбуждение в коре головного мозга, которое вовлекает в процесс подавления органы зрения и слуха. При остром отравлении бензином состояние напоминает алкогольное опьянение. Оно наступает при концентрации паров бензина в воздухе 0.005–0.01 мг/м³. При концентрации 0.5 мг/м³ смерть наступает почти мгновенно. В результате частых повторных отравлений бензином развиваются нервные расстройства, хотя при многократных воздействиях небольших количеств может возникнуть привыкание (понижение чувствительности)[57].

Керосин

Сходен по действию на организм с бензином, хотя раздражающее влияние его паров на слизистые ткани значительно сильнее. По токсическим концентрациям пары керосина близки к парам бензина, но они действуют и на кожу подобно мазутам, газойлям, смазкам, вызывая дерматиты и экземы.

Дизельное топливо

Мало токсично при ингаляции (класс опасности IV). Слабо накапливается в организме. Обладает раздражающим действием на кожу и слизистые оболочки глаз [57].

Другими словами, все виды углеводородов токсичны и оказывают негативное влияния на живые организмы. При залповой нагрузке, которая возможна при ЧС, связанном с различными вариантами попадания углеводородов в окружающую среду страдают все ее компоненты, атмосферный воздух, поверхностные и

подземные воды, растительность и почва. От такого как быстро будет ликвидировано загрязнение, каким способом будет зависеть ущерб, наносимый окружающей среде.

1.7 Обзор сорбентов, применяющихся для ликвидации разливов нефтепродуктов

В настоящее время для ликвидации разливов нефтепродуктов в мире производится и используется множество различных сорбентов, которые подразделяют на неорганические, природные органические и органоминеральные, а также синтетические. Качество сорбентов определяется, главным образом, их емкостью по отношению к нефтепродуктам, степенью гидрофобности, плавучестью после сорбции, возможностью десорбции нефтепродуктов, регенерации или утилизации сорбента. Применение сорбентов может сочетаться с механическими методами сбора нефтепродуктов. При этом механические методы могут применяться как до, так и после применения сорбентов, фиксирующих разлив нефтепродуктов и предотвращающих образование эмульсий.

К неорганическим сорбентам относятся глины различных видов, диатомитовые породы (главным образом рыхлый диатомит), песок, цеолиты, туфы, пемза и т.п., в том числе опока [58].

Именно глина и диатомиты составляют большую часть товара на рынке сорбентов в силу их низкой стоимости и возможности крупнотоннажного производства. Сюда же можно отнести и песок, используемый для засыпки небольших разливов нефтепродуктов. Однако качество неорганических сорбентов совершенно неприемлемо с точки зрения экологии. Прежде всего, они имеют низкую емкость и совершенно недерживают легкие фракции. Наконец, практически единственными методами утилизации этих сорбентов являются их промывка экстрагентами или водой с ПАВ, а также выжигание [59].

Автор следующей статьи исследует преимущества и недостатки использования в качестве сорбента, таких материалов, как песок, мел, каолин,

глина, дробленый каменный уголь, дробленый бурый уголь. Автор считает, что используя в качестве сорбентов вышеперечисленные материалы, возможно добиться не только ресурсосбережения, но и утилизировать значительные объемы накопленных отходов производства и потребления. Автор подчеркивает, что отходы в исходном виде характеризуются невысокой сорбционной емкостью, так как обладают рядом негативных характеристик для сорбентов: повышенная влажность, неразвитая площадь поверхности, высокая дисперсность, балластовые примеси – параметры, снижающие емкость адсорбента. Без дополнительной обработки сырья сложно добиться улучшения технических характеристик. [58, 59].

Однако, автор следующей работы приводит обоснование недостаточной эффективности сыпучих сорбентов и волокнистых нетканых сорбентов, а также суспензий микрогелей полисахаридов в условиях ликвидации техногенных разливов нефти на почву [60].

В качестве природных органических и органоминеральных сорбентов чаще всего применяют древесную щепу и опилки, модифицированный торф, высушенные зернопродукты, шерсть, гусиный пух и макулатуру [61–65], а также керамзит, шелуха овса, «эковата–1», «эковата–2» (волокнистый полимерный материал - продукт переработки бионеразлагаемых полимерных отходов) [66]. В следующем исследовании авторы предлагают при помощи известных сорбентов для очистки почв от нефтепродуктов, таких как вспученный гидрофильтрный вермикулит и опилки хвойных пород деревьев (смесь сосновых и еловых) обработанных раствором, содержащим биогумус проводить не только сбор разливов нефтепродуктов, но дальнейшую рекультивацию почв [67].

Так, например, по мнению авторов следующей статьи наиболее перспективным является метод ликвидации разливов нефтепродуктов с помощью торфа. Это обусловлено тем, что торф при соответствующей влажности - весьма пластичный материал, легко смешивающийся с добавками и хорошо гранулирующийся. Компонентный состав торфа сформирован таким образом, что уже изначально содержит связующее (гуминовые кислоты). Во-вторых, торф

сравнительно дешевое сырье и в экономическом отношении вполне оправдывает себя [68].

Одним из лучших природных сорбентов, сопоставимым по своей нефтеемкости с модифицированным торфом, является шерсть. В следующей работе изучены сорбционные свойства природных материалов – шерсти и торфа, а также отходов деревообрабатывающей промышленности – опилок, применяемых для очистки нефтезагрязненных почв. Установлено, что шерсть может быть предложена в качестве сорбента при очистке нефтезагрязненных почв. Степень извлечения нефти из почв при использовании шерсти достигает 59, 67 %. В работе автора отмечено, что применение многокомпонентных сорбентов приводит к существенному увеличению сорбционной емкости до 70, 3 %, но вместе с тем ведет к усложнению процесса и увеличению времени ликвидации разливов нефтепродуктов [69]. Она может поглотить до 8 – 10 тонн нефти на тонну своей массы, при этом природная упругость шерсти позволяет отжать большую часть легких фракций.

Однако, после нескольких таких отжимов шерсть сваливается в битуминизированный войлок и становится непригодной для использования. Высокая цена шерсти, недостаточное ее количество и строгие требования к хранению (шерсть очень привлекает грызунов, насекомых, претерпевает биохимические превращения) не позволяют считать ее перспективным массовым нефтяным сорбентом. Кроме того, природные органические сорбенты значительно уступают неорганическим и синтетическим сорбентам по сорбирующей способности. Однако их применение связано с необходимостью использования большего количества сорбента, что влияет как на конечную стоимость, так и на время начала работ [69].

Синтетические сорбенты чаще всего изготавливают из полипропиленовых волокон, формуемых в нетканые рулонные материалы разной толщины [70].

Сравнение неорганических и синтетических сорбентов показывает схожесть их основных характеристик. С одной стороны, синтетические сорбенты по сравнению с неорганическими имеют преимущество в простоте схемы

регенерации, реализующей отжим поглощенных нефтепродуктов с их повторным использованием. Это качество синтетических сорбентов имеет определяющее значение во время проведения работ по ликвидации разлива. С другой стороны, неорганические сорбенты обладают инертностью к окружающей среде, что позволяет производить примитивную обработку возможных мест загрязнения и не требует обязательности их последующего сбора в отличие от синтетических. Другим преимуществом неорганических сорбентов по сравнению с синтетическими является их термостойкость, что позволяет их использовать в случае опасности возгорания нефтяного пятна или уже имеющегося очага возгорания. Существенным недостатком как неорганических, так и синтетических сорбентов является их низкая плотность, что усложняет доставку к месту локализации разлива нефтепродуктов больших объемов сорбентов. Этот недостаток присущ всем сорбентам, имеющим высокую сорбирующую способность [71]. Далее в таблице 1.7.1 приведены характеристики по некоторым видам сорбентов [72, 73].

Таблица 1.7.1 – Основные характеристики сорбентов

Абсорбент "Spill-Sorb" произведен из канадского торфяного сфагнового мха	
Основной компонент	Мох Сфагнум
Характеристики	Органический сорбент. Сфагнум – <u>болотное растение, род</u> мха (обычно беловатой окраски), из которого образуется <u>торф</u> ; торфяной <u>мох</u> . Основные свойства: гигроскопичность – до 20 весовых частей воды на одну весовую часть сфагнума. Более того, сфагнум равномерно пропитывается водой, и лишь после этого отдает лишнюю влагу. Это свойство достигается строением самого мха – его стебель и листики содержат полые воздухоносные клетки-резервуары, благодаря которым сфагнум впитывает воду всей своей поверхностью и долго сохраняет ее. Воздухопроницаемость обусловлена теми же полыми клетками.
Механизм сорбции	Свойственная мху пористость обеспечивает очень мощную способность к впитыванию. Мох является хорошим природным ионообменником и обладает хорошими сорбционными свойствами по отношению к тяжелым металлам, это достигается наличием в структуре мха таких веществ как полиурониды и

Продолжение таблицы 1.7.1

	пектин. Сорбент содержит мох, высушенный особым способом с сохранением гуминовой кислоты, которая создает среду для выживания микроорганизмов и является важной частью биоразложения.
Горючесть	Горит при 150 °С
Нефтеемкость	4 – 8 г/г
Регенерация	Отжим. Обладает естественной способностью полного биоразложения, разлагает поглощенные углеводороды
Утилизация	В термоутилизационных установках
Токсичность	Не токсичен
Полотно нетканое иглопробивное «Сормат» из полипропиленового волокна	
Основной компонент	Полипропиленовое волокно
Характеристики	Полипропиленовое волокно, синтетическое волокно, формуемое из расплава полипропилена . Обладает хорошими теплоизоляционными свойствами, имеет высокую стойкость к действию кислот, щелочей, органических растворителей. Термо- и светостойкость полипропиленового волокна сравнительно невысоки и в значительной мере определяются эффективностью вводимых в них стабилизаторов. Относится к классу полиолефиновых волокон.
Механизм сорбции	Полипропиленовые волокна показывают очень малую сорбцию воды или же они имеют так называемые водоотталкивающие свойства, гарантирующие, что это волокно способно сохранить свою прочность и размерные характеристики и во влажной среде. Сорбция нефтепродуктов осуществляется за счет адгезии на волокнах.
Горючесть	Температура плавления 170 °С.
Нефтеемкость	Показатели сорбции варьируются в диапазоне от 10–25 раз больше собственного веса, его отличает практически моментальный процесс сорбции.
Регенерация	Многократное использование (до 50 раз при сборе нефти).
Утилизация	Сжигание (выделение токсичных продуктов сгорания).
Токсичность	Токсичен при утилизации (более высокие затраты).

Наиболее интересными с точки зрения производства сорбентов являются композитные сорбенты. Примером может послужить полимеросодержащий композиционный материал, где в качестве полимера используют линейный

полимер с неограниченной степенью набухания в нефтепродукте – латекс натурального каучука или бутадиенстирольного каучука, нанесенный на инертный наполнитель. В качестве инертного наполнителя используют материал с высокой удельной поверхностью – вермикулит или окисленный графит, получаемый вспениванием исходного компонента непосредственно перед нанесением на него полимера [74].

Стоит отметить, что производство композитных сорбентов позволяет не только получить сорбент, имеющий высокую нефтеемкость, но и утилизировать различные виды отходов [75]. Отходы, утилизируемые таким образом – это полимерные отходы, а именно пенополистирол, картонная упаковка, пластиковая упаковка и т.д.

В статье [75] описан способ получения нефтяных порошкообразных сорбентов из отходов полиолефинов (бывших в употреблении сельскохозяйственной и упаковочной пленки, тары, отходов кабельной промышленности и т.п.) путем охлаждения раствора полимера в алкилбензолах или н-алканах до парафинообразной массы с последующим ее измельчением в водной среде, отгонкой растворителя и сушки. Оценка эффективности использования выделенных порошков в качестве сорбентов нефти и нефтепродуктов показала, что сорбент, рассыпанный по поверхности пятна нефти, связывает ее за счет действия адгезионных сил. При этом максимальная сорбционная емкость порошков, полученных из отходов полиолефинов, составляет 2.9–4.0 см³/г в зависимости от природы сорбирующей жидкости (нефть, бензин, машинное масло, дизельное топливо, гептан, толуол).

Автор следующего исследования приходит к заключению, что полярные пенополимерные сорбенты на основе смесей полиамида, полиуретана и АБС–пластика, способствуют существенному увеличению их сорбционной емкости по нефти и нефтепродуктам. Исследованные в работе закономерности изменения сорбционной емкости в зависимости от различных факторов подтверждают большие возможности пенополимерных сорбентов. Также выявлены основные преимущества, такие как высокая сорбционная емкость по нефти и

нефтепродуктам, способность к многократной регенерации [75], гидрофобность, отсутствие токсичности и т.д. [76]. Авторами следующего исследования разработан дисперсный сорбент на основе пенополиуретана и шелухи гречихи. Причём, в предлагаемой технологии шелуха гречихи используется без предварительной обработки, что особенно выгодно с точки зрения экологии и экономики. Доказано, что форма и размер зерна частицы сорбента влияют на поглощающую способность по отношению к нефтепродуктам и нефти. Показано, что оптимальной поглощающей способностью ~ 8 г/г обладает крошка сорбента с диаметром около 5 мм [77].

Для оценки эффективности работы сорбента используется показатель нефтеемкости. В таблице 1.7.2 представлены различные показатели нефтеемкостей некоторых видов сорбентов.

На основе табличных данных сделан следующий вывод:

Сорбенты «Синтапэкс» и «Лесосорб» показали самый высокий процент эффективности, но, несмотря на это сорбенты обладают рядом эксплуатационных недостатков:

- «Лесосорб» имеет не связанные частицы, что усложняет нанесение, сбор и расчет необходимого количества сорбента;
- «Синтапекс» в диспергированной форме имеет те же недостатки, что и «Лесосорб». При использовании в качестве наполнителя в матах и салфетках происходит некоторое уплотнение сорбента и снижение за счет этого его нефтеемкости, что дает возможность многократного использования матов после отжима собранной нефти [78].

Таблица 1.7.2 – Ориентировочные значения нефтеемкости органических и синтетических сорбентов [78]

Наименование сорбента	Сорбционная емкость* по		Эффективность сбора, %	Степень отжима
	нефти	воде		
КФП	40-6.0/51-52	0.0/19.5	н/д	н/д
Лессорб	17.7/9.0	2.5	98-99/33.4	75-50/87.63
Пауэрсорб	13-2.5/12-11.4	0.0/0.06	н/д	н/д
БТИ-1	12-1.5/11	0.0/5.21	н/д	н/д
Микрокапсуллярный ППЭ-05	9-11	0.02	н/д	75-50
Волокнистый ВЭС-1	8-11	0.14	н/д	75-50
ИПМ-3	8/10-9.4	0.0/0.15	н/д	н/д
Сибсорбент	7.6-9.3/5	0.0/3.29	н/д	н/д
Питсорб	6-7/4-3.6	0.0/1.64	н/д	н/д
Турбосорб	3.6/3.6	0.0/2.03	н/д	н/д
Синтапэкс	24.4	0.2	99	82.65

Примечание: * – в числителе характеристики разработчиков и производителей, в знаменателе – результаты лабораторных испытаний. н/д – нет данных [78].

Применение сорбентов является технологией щадящего устранения последствий нефтезагрязнений, образующихся при эксплуатации транспортной системы, что позволяет снизить отрицательные последствия для окружающей среды, в отличие от других способов локализации и ликвидации разливов нефти, например, контролируемого сжигания, механический сбор, диспергирование. Все перечисленные способы имеют множество ограничений таких как: время года, экологическая обстановка и др. [79].

Стоит отметить, что работы по сбору разливов нефтепродуктов на твердой поверхности и грунтах отличаются. Использование существующих сорбентов для очистки нефтезагрязненного грунта неэффективно. Грунты, обладая нефтеемкостью, не «отдадут» поглощенные продукты другому сорбенту. При загрязнении сухой почвы бесполезно сыпать на нее сорбент, а проведение

специальных мероприятий при небольших разливах нефтепродуктов на территории нерационально. Поэтому разливы нефтепродуктов на газонах ликвидируются механическим снятием загрязненной почвы на 1-2 см глубже проникновения нефтепродуктов в грунт [80].

Несмотря на огромное количество сорбентов для борьбы с разливами нефтепродуктов к основным факторам, ограничивающим применение сорбентов, можно отнести: стоимость, не достаточную сорбционную емкость по отношению к нефтепродуктам, длительность процесса сорбции, сложности при нанесении и сборе, а также сложности в подготовке и процессе утилизации загрязненного сорбента.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материалов в работе использованы описанные ниже элементы. Собранный, вышедший из эксплуатации ПС, минералы: перлит и вермикулит, дихлорэтан и ПАВы (ОП 10, цетиламин – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$).

2.1. Характеристика объекта исследований

Пенополистирол – $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ газонаполненный материал на основе полистирола, его производных или сополимеров стирола. Пенополистирол, полученный вспениванием парами легкокипящей жидкости, представляет собой тонкоячеистые гранулы, спекшиеся одна с другой. Внутри каждой частицы имеются микропоры, а между частицами – пустоты различных размеров [80]. Пенополистирол хорошо растворяется в исходном мономере (стирол), в ароматических (бензол, толуол, ксиол) и хлорированных углеводородах (дихлорэтан, четыреххлористый углерод), сложных эфирах, кетонах (ацетон), сероуглероде. В низших спиртах, низкомолекулярных алифатических углеводородах, простых эфирах, фенолах и воде пенополистирол нерастворим [81].

Для пенопластов характерна ячеистая структура, отличающаяся полидисперсностью. Характер ячеистой структуры пенопластов зависит от вида полимерной основы, особенности технологии изготовления и плотности материалов. Для беспрессовых полистирольных пенопластов характерно сочетание надъячеистой и ячеистой структур. Надъячеистая структура представляет собой совокупность гранульных образований. Каждое гранульное образование является пористым телом, содержащим ячейки. Совокупность ячеек представляет собой ячеистую структуру. В структуре пенопластов между

гранульными образованиями имеются разного рода структурные дефекты. Влагосорбционные характеристики пенопластов определяются характером ячеистой структуры. Пенопласти с закрытой ячеистой структурой имеют низкую влагоемкость. В пенопластах с открытой ячеистой структурой влага проникает в объем материала, заполняет ячейки, поэтому эти пенопласти склонны к повышенному влаго- и водопоглощению. На влагосорбционные свойства пенопластов существенное влияние могут оказывать также несовершенства технологических операций изготовления этих материалов [82].

Строение пенопласта обуславливает низкую теплостойкость, возможность термоокислительной и термической деструкции, а также условия горения пенополистирола [82]. В таблице 2.1 отражено влияние различных процессов на характеристики и свойства ПС [83-93].

Таблица 2.1 – Характеристики и свойства ПС

Характеристика процесса	Последствия
Деструкция под воздействием внешних факторов (тепло, свет, радиация, механическое и биологическое воздействия и т. д.)	Происходят разрушения макромолекул (отщепление микрорадикалов и деполимеризация). В результате изменяются химико-физические и эксплуатационные свойства.
Высокотемпературная деструкция пенополистирола	Начинается процесс при температуре +160°C (механохимическая деструкция). С повышением температуры до +200°C начинается фаза термоокислительной деструкции. Выше +260°C преобладают процессы термической деструкции и деполимеризации. Причем в процессах их деструкции преобладает деполимеризация до исходного мономера – стирола. (теплота полимеризации полистирола 71 кДж/моль).

Продолжение Таблицы 2.1.

Воспламенение горение	<p>и</p> <p>При горении ППС плавится, образуя горящие капли, которые, растекаясь, поджигают на своем пути другие возгораемые материалы. На основе полистирола получают пенопласты марок ПС-1, ПС-4, ПСБ и ПСБ-С. Материалы горят в расплавленном виде с обильным выделением дыма и сажи.</p> <p>Температура воспламенения 310 °С; температура самовоспламенения 440 °С (для самозатухающего беспрессового пенополистирола ПСБ-С – Т восп.= 347°С, Т самовосп. = 445 °С).</p> <p>По классификации СНиП 21-01-97* ПС материал, относящийся к группе Д3 – материал с высокой дымообразующей способностью. Введение антиприренов (тетра-бромпараксилола, хлорпарафинов, триоксида сурьмы, гексабромэтана и др.) в состав ППС дает, как правило, незначительное снижение горючести, но увеличивает дымообразование и токсичность продуктов горения.</p> <p>Удельная теплота сгорания пенополистирола 39, 4 Мдж/кг, что в 4, 3 раза выше, чем у сосновой древесины естественной влажности и примерно соответствует теплоте сгорания бензина. Линейная скорость распространения огня по поверхности пенополистирола 1 см/сек, в 1, 5 – 2 раза превышающая скорость распространения огня по сухой древесине, объясняет чрезвычайно высокую скорость распространения огня в зданиях, утепленных пенополистиролом.</p> <p>Горение пенополистирола сопровождается обильным выделением (267 м³) густого черного дыма. Продукты горения токсичны. Средства тушения: Распыленная вода со смачивателями. Горение пенополистирола близко к горению напалма (скорость горения около 10, 5 м/мин).</p>
-----------------------	---

При горении и тлении выделяется большое количество отравляющих веществ. Моделирование процесса горения полимерных отходов (рисунок 2.1), в состав которых входит ППС и чистого ППС с отбором проб летучих компонентов позволило получить данные по продуктам горения.



а) смешанный образец для отбора проб



б) моделирование процесса низкотемпературного горения



в) прибор для отбора проб



г) акт отбора проб промышленных выбросов в атмосферу

Рисунок 2.1 – Моделирование процесса горения с последующим отбором проб выбросов в атмосферу

Было определено, что при горении и тлении ППС в условиях полигона утилизации твердых коммунальных отходов выделяется большое количество отправляющих веществ. Моделирование процесса горения полимерных отходов, в состав которых входит ППС и чистого ППС с отбором проб летучих компонентов позволило получить данные по продуктам горения. Обнаружение продуктов горения осуществлялось фотометрическим и спектрофотометрическим методом (Таблицы 2.1.2 и 2.1.3).

Анализ продуктов горения показал присутствие высокотоксичных соединений, что доказывает необходимость сбора и утилизации полимерного отхода ПС.

Таблица 2.1.2 – Состав продуктов горения ППС

№ п/п	Результаты идентификации ППС (наименование идентификационного ингредиента)	Концентрация, мг/м ³		Класс опасности	ПДК _{сс} , мг/м ³	ПДК _{пр} , мг/м ³
		Отбор	Фон			
1	Уксусная кислота	0, 166	0, 043	Третий	0, 06	0, 2
2	Хлороформ (CHCl ₃)	0, 703	0, 081	Второй	0, 03	0, 1
3	1, 2-Дихлорэтан	0, 325	–	Второй	1	3
4	Бензол	0, 393	0, 290	Второй	0, 09	1, 5
5	Четыреххлористый углерод	0, 222	0, 015	Второй	0, 7	4, 0
6	Толуол	0, 187	0, 05	Третий	0, 059	0, 58
7	Этилбензол	0, 026	0, 019	Третий	–	0, 02
8	п-Ксиол	0, 054	0, 044	Третий	0, 025	0, 04
9	о-Ксиол	0, 025	0, 026	Третий	0, 18	0, 19
11	Стирол	0, 028	–	Третий	0, 002	0, 04

Таблица 2.1.3 – Состав продуктов горения смешанного образца

№ п/п	Результаты идентификации (смешанный образец: паралон, ППС, ПЭТ), (наименование идентификационного ингредиента)	Концентрация, мг/м ³
1	2 –метилбутан (изопентан)	0,33
2	2-метилпропанол-2 (трет-бутиловый спирт)	обн.
3	Хлороформ	0,53
4	1, 2-Дихлорэтан	1,04
5	Четыреххлористый углерод	0,38
6	Толуол	0,05
7	Этилбензол	0,01
8	п-Ксиол	0,02
9	О-Ксиол	0,03
10	Алкилбензолы, C ₉ H ₁₂	0,03

Минералы: Перлит вспученный – добавка к цветочным почвогрунтам, изготовитель агрофирма «ПОЛЯ РУССКИЕ». Соответствуют кислым лавам – липаритам, дацитам и др. В них преобладают SiO₂ (65–75%) и Al₂O₃ (10–15%), присутствуют также Fe₂O₃, CaO, MgO, SO₃, R₂O в количествах от долей до единиц процента. Содержит до 3–6% конституционной (связанной) воды. При быстром нагревании дробленого Перлита содержащаяся в нем вода переходит в пар, вспучивая размягченную породу, при этом объем перлита увеличивается до 10—20 раз. Температура вспучивания зависит от содержания в нем воды и химического состава (850–000, иногда до 1200 °C). Вспученные зерна перлита имеют

небольшую объемную массу 70–600 кг/м³. Вспученный перлит применяют также в химической, нефтеперерабатывающей, пищевой, фармацевтической, стекольной промышленности и сельском хозяйстве [94].

Вермикулит вспученный – добавка к цветочным почвогрунтам, изготовитель: ЗАО «Слюдяная фабрика». Минерал из группы гидрослюдяных имеющих слоистую структуру с добавочной молекулярной межслоевой водой. При нагревании из пластинок Вермикулита образуются червеобразные столбики. Химический состав отвечает приблизительной формуле $Mg_x (Mg, Fe)_{3-x}[AlSi_3O_{10}] \cdot (OH)_{2.4}H_2O$. Образует листоватые агрегаты или крупные пластинчатые кристаллы золотисто-желтого или бурого цвета. Твердость по минералогической шкале 1–1, 5; плотность 2400–2700 кг/м³; не поддается истиранию и по смазочным свойствам подобен графиту. При нагревании до температуры 900–1000°C Вермикулит вспучивается (в результате расщепления частиц под действием расщепляющейся межслоевой воды) с увеличением объема в 15–20 раз. Возникшие между чешуйками прослойки воздуха обусловливают низкую плотность и высокие тепло- и звукоизоляционные свойства вспученного вермикулита [94, 95].

1, 2-дихлорэтан – $C_2H_4Cl_2$ Согласно ТУ 2631–085–44493179-02 с изм.1 Это бесцветная жидкость с сладковатым запахом т. кип., 83, 47 °C, η жидкости (в мПа·с) 1, 289 (20 °C). Растворимость в воде: 0, 87% (20 °C), 1, 38% (72, 5 °C) Дихлорэтан может вызывать психические расстройства, поражения печени и почек, головокружение и рвоту при попадании внутрь или при воздействии паров в концентрации, превышающей ПДК, равной 10 мг/м³; в воздухе населенных мест ПДК 1 мг/м³ (среднесуточ.), 3 мг/м³ (макс. разовая), в воде водоемов санитарно-бытового водопользования 2 мг/л [96].

Ацетон – C_3H_6O (ГОСТ 2768–84) бесцветная, прозрачная жидкость с характерным резким запахом. Легко воспламеняется и является растворителем, Ткип. 56°C, М= 58, 08 г/моль. При вдыхании вызывает кашель и боль в горле. При попадании в ЖКТ он вызывает головную боль, головокружение, спутанность сознания, тошноту, рвоту и другие заболевания. Он также вызывает раздражение глаз, кожи и легких при вдыхании в виде паров [97].

ОП 10 – (ГОСТ 8433-81) вещество вспомогательное (оксиэтилированный алкилфенол), неионогенное ПАВ. Производитель – ООО «Синтез ОКА», г.Дзержинск. В форме маслянистой и густой прозрачной жидкости или пасты светло-желтого или светло-коричневого цвета со слабым запахом. Является продуктом многоэтапной обработки этиленоксидом смесиmonoалкилфенолов и диалкилфенолов. Он хорошо растворяется в воде любой жесткости, этиловом и бензоловом спиртах, умеренно – в тетрахлорметане, почти не растворяется в уайт-спирте и дизельном топливе, не диссоциирует на ионы в водных растворах, может иметь слабокислую и слабощелочную реакцию. Подвергается биологической очистке в сточных водах (уровень биоразложения составляет 45 %). Соединение способно окисляться, образовывать соли, гидролизовываться и галогенироваться. В нормальных условиях оно проявляет стабильность [98].

Цетиламин – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$, катионное ПАВ. Производитель Ferak Berlin. $M=241$, 46 г/моль, квалификации хч. Температура пл. $46.77\text{ }^{\circ}\text{C}$, температура кип. $332.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $187\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2.0 кПа) $177.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1.33 кПа), $162\text{--}165\text{ }^{\circ}\text{C}$ (0.69 кПа), относительная плотность 0.8129 кг/м^3 ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$), показатель преломления 1.4496, температура вспышки $140\text{ }^{\circ}\text{C}$. Растворим в этаноле, эфире, ацетоне, бензоле и хлороформе, не растворим в воде. Вызывает ожоги [99].

Масло моторное – Champion 4 – cycle, масло для 4-тактных двигателей, SAE 30. Производитель American Lubricating Co. Моторное масло было выбрано в качестве загрязнителя, так как имеет большую плотность и не обладает высокой летучестью.

2.2. Оценка пригодности и эффективности использования сорбентов

Оценкой пригодности и эффективности использования сорбентов является нефтеемкость, полученная на почве и воде. Поэтому для отработки методики изучения нефтеемкости были взяты применяемые сорбенты и ПС.

Эксперимент по отработке методики измерения нефтеемкости состоял из следующих этапов:

1. Взвешивание сорбентов:

- сорбент на основе мха,
- нетканый материал,
- пенополистирол измельченный;

2. Взвешивание почвы (суглинок) приведенной к нормальной влажности;

3. Подготовка загрязненной поверхности путем разлива моторного масла на приготовленную почву;

4. Нанесение сорбента на загрязненную поверхность;

5. Взвешивание сорбента. Взвешивание проводили каждые пять минут в течение первых 20 мин. После значительного замедления скорости сорбции измерения производились через 24 часа от начала эксперимента.

Взвешивание образцов производили на лабораторных весах AXIS.

Основные технические характеристики лабораторных весов AXIS отражены в таблице 2.2.1

Таблица 2.2.1 – Технические характеристики лабораторных весов AXIS

Параметр	Значение
Тип весов	AD100 заводской № 633
Цена деления (d), г.	0, 001
Цена поверочного деления (e), г.	0, 01
Класс точности	Высокий (II)
Рабочая температура	от 18 до 33 °C
Время взвешивания, с.	менее 8
Размер чаши весов, мм.	d 120
Размер весов, мм.	235×250×80
Питание	230В 50 Гц 6 ВА/ 12В 0, 5А
Масса весов, кг.	4
Внешний вид	

Для подтверждения плотности моторного масла использовалась программа Microcal Origin. Результаты расчета приведены в таблице 2.2.3.

Таблица 2.2.3 – Результат расчета программой

Объем (мл)		Масса (г)
1	0, 5	0, 389
2	1	0, 845
3	1, 5	1, 257
4	2	1, 683

$$\rho = 0, 85 \pm 0, 01 \text{ г/мл}$$

Навески образцов отражены в табл. 2.2.4.

Таблица 2.2.4 Навески образцов и объем разлива

Сорбент	M сух.сорб. (г)	V моторного масла (мл)
Сорбент на основе мха	0, 393	1
Нетканый материал	0, 374	1
Пенополистирол	0, 385	1

Во время эксперимента наблюдались изменения состояния используемых сорбентов (см. таблицу 2.2.5).

Таблица 2.2.5 Результаты и наблюдения

Время	Сорбент на основе мха	Нетканый материал	Пенополистирол	Сорбент на основе опоки
T ₁	Произведен разлив моторного масла и загрузка сорбента (загрузка сорбента осуществляется сразу, т.к необходимо уменьшить кол-во моторного масла отсорбированного самой почвой).	Произведен разлив моторного масла и загрузка сорбента (загрузка сорбента осуществляется сразу, т.к необходимо уменьшить кол-во моторного масла отсорбированного самой почвой).	Произведен разлив моторного масла и загрузка сорбента (загрузка сорбента осуществляется сразу, т.к необходимо уменьшить кол-во моторного масла отсорбированного самой почвой).	Произведен разлив моторного масла и загрузка сорбента (загрузка сорбента осуществляется сразу, т.к необходимо уменьшить кол-во моторного масла отсорбированного самой почвой).
T ₂	Масляное пятно визуализируется.	Масляное пятно визуализируется.	Сорбция происходит медленно. Необходимо перемешивание. Визуализируется самое большое количество масла.	Масляное пятно визуализируется.
T ₃	Сорбция продолжается. Масляное пятно визуализируется.	Сорбция продолжается. Масляное пятно визуализируется.	Сорбция продолжается. После перемешивания качество сорбции улучшилось.	Сорбция продолжается. Масляное пятно визуализируется.
T ₄	Динамика сорбции замедлилась. Масляная пленка визуализируется.	Дальнейшая динамика сорбции не наблюдается. Масляная пленка визуализируется.	Кусочки, находящиеся в непосредственно м контакте, полностью смочены.	Дальнейшая динамика сорбции не наблюдается. Масляная пленка визуализируется.
T ₅ (через 24 часа)	Масляное пятно не визуализируется. Почва поменяла цвет.	Масляное пятно не визуализируется. Почва чистая.	Масляное пятно частично визуализируется.	Масляное пятно не выявлено. Почва приобрела белый налет (составляющие сорбента.)

Полученные массы сравнили с массой сухого сорбента и вычислили нефтеемкости сорбентов таблица 2.2.6.

Таблица 2.2.6 Расчет полученных параметров для сорбентов и почвы

Наименование сорбента	М сорбента после сорбции (г)	М сорбента после сорбции/Мсух.сорб	М отсорб.мот.масла (г)	Нефтеемкость Сорбента (г/г)
1.Сорбент на основе мха	0, 774	1, 96 раза	0, 381	0, 97
2.Нетканый материал	1, 09	2, 91 раз	0, 716	1, 91
3.Сорбент – пенополистирол	0, 884	2, 29 раза	0, 499	1, 29

С целью определения влияния влажности почвы на ее сорбционную способность был проведен расчет массы испарившейся воды.

Для расчета массы испарившейся воды, $M_{исп.в.}$, г, использовалась следующая формула:

$$M_{исп.в.} = (M_{n.увл.} + M_{cm.}) - (M_{n.сух.} - M_{cm.}) \quad (2.1)$$

где $M_{п.увл.}$ – масса увлажненной почвы, г; $M_{п.сух.}$ – масса почвы после высушивания, г.; $M_{ст.}$ – масса используемой емкости (стакана), г.

Масса оставшейся в почве воды $M_{ост.в.}$, г, определяется как

$$M_{ост.в.} = (M_{cm.} + M_{в.}) - M_{cm.} - M_{исп.в.} \quad (2.2)$$

Получившаяся величина показывает количество воды в почве, которое осталось при первом измерении на затвердевшей почве (почва с нормальной влажностью).

Измерение производилось до достижения постоянной массы. Результаты в таблице 2.2.7.

Таблица 2.2.7 Динамика испарения воды из почвы

Мст.+ почва+вода (сух.) г		М исп.воды г	М ост. воды г
1	53, 848	5, 455	7, 598
2	52.114	7, 189	5, 864
3	49, 313	9, 99	3, 063
4	48, 460	10, 843	2, 21

Сбор сорбента и взвешивание почвы после сбора сорбента осуществлялся на четвертые сутки. Масса воды, содержащаяся в почве после сорбции, представлена в таблице 2.2.8.

Таблица 2.2.8 Результаты взвешивания почвы для каждого из сорбентов.

Наименование образца	Результат (г):
Почва для сорбента на основе мха	1, 928
Почва для нетканого материала	1, 593
Почва для пенополистирола	1, 928

Стоит отметить, что 70 % моторного масла поглощается за первый час.

Сорбция осуществлялась в течение четырех суток. По истечении этого времени были проведены замеры и расчеты. Результаты отражены в таблице 2.2.9.

Таблица 2.2.9 Количество моторного масла и воды оставшихся в почве после сорбции

Наименование сорбента	М почвы + вода+мот.масло+емкость (г)	М оставшейся воды в почве (г)	М моторного масла отсорбированного почвой (г)
Сорбент на основе мха	42, 744	1, 928	0, 464
Нетканый материал	35, 055	1, 593	0, 129
Пенополистирол	42, 624	1, 928	0, 346

Наблюдаемый эффект:

- Сорбент на основе мха: Сорбция осуществлена на 41 %. Образец очень липучий, неудобен в нанесении (разлетается). Обнаружена потребность во вспомогательном оборудовании. Если сбор не производится (по заявлению производителя сорбент не нуждается в сборе), необходимо дополнительно огораживать территорию. Произвести сбор сорбента на 100% невозможно. На почве остаются части сорбента. Нефтеемкость – 0, 97 г/г.
- Нетканый материал: Сорбция произведена на 77%. Образец удобен в нанесении. Сбор образца необходимо осуществлять в защитной одежде и сразу в специальный контейнер. При нажатии образец сразу начинает “отдавать” собранное. Почва осталась чистой, т.е. без следов сорбента. Нефтеемкость – 1, 91г/г.
- Пенополистирол: Сорбция произведена на 53 %. Неудобен в нанесении (разлетается). Необходимо специальное оборудование для нанесения и сбора сорбента. Нефтеемкость – 1, 29 г/г. Для достижения максимальной сорбции сорбент необходимо перемешивать. На почве остаются части сорбента. Необходим тщательный сбор. Технологию регенерации и утилизации необходимо разработать.

Исследование нефтеемкости сорбентов на воде

Так как сорбенты используются для ликвидации загрязнений как на почве так и на воде, то необходимо определить их нефтеемкость при использовании на воде.

Эксперимент по отработке методики измерения нефтеемкости состоял из следующих этапов:

1. Взвешивание сорбентов:

- Сорбент на основе мха,
- Нетканый материал,
- Пенополистирол измельченный;

2. Подготовка загрязненной поверхности путем разлива моторного масла в воду;

4. Нанести сорбент на загрязненную поверхности;
5. Производить взвешивание каждые пять минут в течение первых 20 мин. После значительного замедления скорости сорбции измерения производились через 24 часа от начала эксперимента.

Массы сорбентов представлены в таблице 2.2.10. Результаты эксперимента приведены в таблице 2.2.11. После окончания сорбции, сорбенты были взвешены. Данные приведены в таблице 2.2.12. В результате определена нефтеемкость сорбентов 2.2.14.

Экспериментально определены массы используемых сорбентов, которые отражены в таблице 2.2.10

Таблица 2.2.10 – Исходные параметры и загрузки

Сорбент	M сух.сорб. (г)	V моторного масла (мл)
Сорбент на основе мха	0, 290	2
Нетканый материал	0, 206	2
Пенополистирол	0, 346	2

Во время эксперимента велось наблюдение за изменением состояния сорбентов. Результаты отражены в таблице 2.2.11.

Таблица 2.2.11 – Результаты и наблюдения

Контрольное время	Сорбент на основе мха	Нетканый материал	Пенополиэтилол
T ₁ (начало эксперимента)	Произведена загрузка сорбента. Сорбент находится на поверхности. Масляное пятно уменьшилось. Сорбент промок не полностью.	Произведена загрузка сорбента. Сорбент находится на поверхности. Масляное пятно уменьшилось. Сорбент промок не полностью.	Произведена загрузка сорбента. Сорбент находится на поверхности. Масляное пятно уменьшилось. Сорбент промок не полностью.
T ₂	Сорбент находится на поверхности воды. Очевидно, сорбция продолжается. Масляное пятно визуализируется. Сорбент промок полностью.	Сорбент находится на поверхности воды. Очевидно, сорбция продолжается. Масляное пятно визуализируется. Сорбент промок не полностью.	Сорбент находится на поверхности воды. Масляное пятно визуализируется. Контакт с масляным пятном осуществляется только нижним слоем сорбента. Необходимо перемешивание.
T ₃	Сорбент находится на поверхности воды. Очевидно, сорбция продолжается. Масляное пятно визуализируется. Сорбент промок полностью. Основная часть сорбента сосредоточена в центре, остальная небольшая часть налипла на стенки.	Сорбент находится на поверхности воды. Масляное пятно визуализируется. Сорбция осуществляется медленнее, чем в других образцах.	Сорбент находится на поверхности воды. После перемешивания масляное пятно стало значительно меньше.
T ₄	Дальнейшая динамика сорбции не наблюдается. Масляная пленка визуализируется.	Дальнейшая динамика сорбции не наблюдается. Масляная пленка визуализируется.	Дальнейшая динамика сорбции не наблюдается. Масляная пленка визуализируется.
T ₅ (через 24 часа)	Масляная пленка осталась практически без изменений.	Масляная пленка осталась практически без изменений.	Масляная пленка осталась практически без изменений.
T ₆ (через 72 часа с начала эксперимента)	На воде визуализируется тонкая масляная пленка. Вода не поменяла цвет. Запах моторного масла слабой интенсивности.	На воде визуализируется масляная пленка (осталась практически без изменений). Вода поменяла цвет (желтый, слабой интенсивности). *Запах моторного масла слабой интенсивности.	На воде визуализируется масляная пленка (осталась практически без изменений). Вода поменяла цвет (желтый, слабой интенсивности). Запах моторного масла слабой интенсивности.

*Причина изменения цвета воды: В эксперименте использовалось отработанное темное

моторное масло, которое подвергалось воздействию жестких тепловых и механических условий, под воздействием которых вобрало в себя большое количество металла и продуктов сгорания, а также подверглось окислению, следовательно, вода приобрела свой окрас благодаря веществам, образовавшимся в масле в процессе эксплуатации [100].

После окончания эксперимента, согласно методике все сорбенты были взвешены. Результаты представлены в таблице 2.2.12.

Таблица 2.2.12 – Массы сорбентов после сорбции

Наименование сорбента	M (г) сорбента после сорбции + ст.	M (г) пуст.ст.	V (мл) (моторное масло)
Сорбент на основе мха	5, 552	2, 675	3
Нетканый материал	4, 809	1, 405	3
Пенополистирол	3, 846	1, 400	3

Параметры моторного масла представлены в таблице 2.2.13.

Таблица 2.2.13 – Параметры моторного масла

(V) Используемый объем	M (г) мот.масла+ст.	M (г) пус.ст.	ρ г/мл
3мл	5, 338	2, 730	0, 869

Для расчета массы моторного масла использована формула:

$$M_{\text{мот. масла}} = M_{\text{мот. масла+ст.}} - M_{\text{пус.ст.}} \quad (2.3)$$

$$5, 338 - 2, 730 = 2, 608\text{г}$$

Для расчета нефтеемкости сорбентов на воде использовались следующие формулы:

$$M_{\text{отраб. масл.}} = (M_{\text{сорб.н.сорб. + ст.}} - M_{\text{ст.}}) - M_{\text{сух.сорб.}} \quad (2.4)$$

$$0, 290 (M_{\text{сух.сорб}}) - 2, 587 (M_{\text{отсорб.мот.масла}})$$

$$1 - X \text{ (нефтеемкость)}$$

$$X = 8, 92\text{г}$$

Таблица 2.2.14 – Результат расчета нефтеемкости сорбентов

	Сорбент на основе мха	Нетканый материал	Сорбент пенополистирол
Нефтеемкость	8, 92г	10, 87г	8, 83г

Наблюдаемый эффект:

- Сорбент на основе мха: Сорбция произведена на 86 %. Образец очень липуч. Неудобен в нанесении (разлетается). Обнаружена потребность во вспомогательном оборудовании. Если сбор не производится (по заявлению производителя сорбент не нуждается в сборе), необходимо дополнительно огораживать территорию. Нефтеемкость – 8, 9 г/г. Утилизация – сжигание.
- Нетканый материал: Сорбция произведена на 86%. Образец удобен в нанесении. Сбор образца необходимо осуществлять в защитной одежде и сразу в специальный контейнер. При нажатии образец сразу начинает “отдавать” собранное. Нефтеемкость – 10, 8 г/г. Возможна регенерация. Утилизация – сжигание.
- Пенополистирол: Объем сорбированного моторного масла примерно 90 %. Неудобен в нанесении (разлетается). Обнаружена потребность во вспомогательном оборудовании. Сорбционная способность – 8, 83г/г. Для определения нефтеемкости необходимы дополнительные исследования. Технологию регенерации и утилизации необходимо разработать.

2.3. Анализ экологической безопасности по определению фитотоксичности

После проведения вышеперечисленных экспериментов, опираясь на требования ГОСТ 33777-2016, был произведен тест на фитотоксичность. Методика проведения анализа на фитотоксичность отражена на рисунке 2.2.

Согласно методике был произведен посев семян в три емкости. В емкости №1 вода очищенная сорбентом на основе торфа, в емкости № 2 - вода очищенная пенополистиролом, в емкости № 3 – вода очищенная нетканым материалом. Контрольная емкость – № 4, проращивание осуществляется в водопроводной воде

– отстоявшейся.



Рисунок 2.2 – Методика проведения анализа на фитотоксичность

Состав используемой травосмеси «Цветущий лужок» отражены в таблице 2.3.1.

Таблица 2.3.1 – Состав травосмеси «Цветущий лужок»

Название составляющего	Количество (%)
Овсяница луговая	30%
Овсяница красная	25%
Райграс многолетний	22 %
Однолетние и многолетние цветы	23%

На **трети сутки**, производиться подсчет проросших семян. Подсчет осуществляется только семян с четко просматриваемым корнем и стеблем. Результаты представлены на рисунках 2.3 – 2.5.



Рисунок 2.3 – Образец 1 – Сорбент на основе торфа: проросло 15 шт.



Рисунок 2.4 – Образец 2 – Сорбент на основе пенополистирола: проросло 11шт.



Рисунок 2.5 – Образец 3 – Нетканый материал: проросло 11шт.

Результаты измерений, произведенных на **четвертые сутки** отражены на рисунках 2.6 – 2.8.



Рисунок 2.6 – Образец 1 – Сорбент на основе торфа: проросло 34 шт. Всего 72 шт.



Рисунок 2.7 – Образец 2 – Сорбент на основе пенополистирола: проросло 16 шт. Всего 56 шт.



Рисунок 2.8 – Образец 3 – Нетканый материал: проросло 13 шт. Всего 46 шт.

Седьмые сутки: Проведено измерение корня и эпикотиля (надземная часть растения), результаты в таблице 2.3.2:

Для измерения были выбраны растения с четко визуализирующимися корнем и эпикотилем.

Таблица 2.3.2 – Результаты замера частей проросших семян

Наименование сорбента	Длина корня, мм	Длина эпикотиля, мм
Сорбент на основе торфа	17	43
Пенополистирол	10	3
Нетканый материал.	26	10
Контрольный образец	30	18

Количественное соотношение взошедших и не взошедших семян представлено в таблице 2.3.3.

Таблица 2.3.3 – Результаты подсчета семян в зависимости от прорастания

Наименование среды	Не взошедшие семена, шт.	Общее количество семян, шт.
Вода с сорбентом на основе торфа (Образец 1)	11	72
Вода с сорбентом на основе пенополистирола (Образец 2)	28	56
Вода с нетканым материалом (Образец 3)	23	46
Вода водопроводная (Образец 4)	8	60

Фитотоксичность, выраженная в процентах проросших семян, представлена в таблице 2.3.4.

Таблица 2.3.4 – Процентное выражение прорастания семян

	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
Прорастание в %	85%	50%	50%	87%

Данные полученные при измерении длины корня у образцов и длины эпикотиля отражены в таблице 2.3.5.

Для этого отобрали здоровые проросшие семена из каждого образца и измерили корень и эпикотиль.

Таблица 2.3.5. – Размерные характеристики семян

Сорбент на основе торфа Образец 1 (мм)		Пенополистирол Образец 2 (мм)		Нетканый материал Образец 3 (мм)		Водопроводная вода Образец 4 (мм)		
Корень		Эпикотиль	Корень	Эпикотиль	Корень	Эпикотиль	Корень	Эпикотиль
L_1	25	92	11	41	46	66	41	15
L_2	19	108	12	49	13	32	41	17
L_3	26	69	14	73	41	57	20	22
L_4	10	52	14	53	8	26	22	25
L_5	8	8	7	38	52	58	30	18

Расчет средней длины побега и корня проводился по формуле.

$$L_{cp} = L_1 + L_2 + L_3 + L_4 + L_5 / 5_{mm} \quad (2.5)$$

Результаты расчетов отражены в таблице 2.3.6.

Таблица 2.3.6 – Результаты расчета средней длины корня и эпикотиля для каждого из образцов

	Сорбент на основе торфа Образец 1 (мм)	Пенополистирол Образец 2 (мм)	Нетканый материал Образец 3 (мм)	Водопроводная вода Образец 4 (мм)
L_{1cp} корень	17, 6мм	11, 6мм	32мм	30, 8мм
L_{1cp} эпикотиль	81, 2мм	50, 8мм	47, 8мм	19, 4мм

Наблюдаемые результаты: Поскольку загрязнение углеводородами вызывает гибель растений, уменьшает их рост, влияет на репродуктивную систему, отмечается изменение биомассы, активности к фотосинтезу и структуры популяций, анализ на фитотоксичность позволяет сравнить и наглядно оценить эффективность применения различных видов сорбентов.

- Образец 1: сорбент на основе мха – самое большое кол-во проросших семян, по сравнению с результатом других сорбентов. Отличие от контрольного образца составляет всего 0, 2 %, что говорит о высокой

эффективности применения данного сорбента на воде (без учета сложности нанесения и сбора). Проросшие семена отличались сильным и крупным побегом L_{1cp} эпикотиль = 81, 2мм и L_{1cp} корень = 17, 6мм. Это объясняется созданием благоприятных условий прорастания (насыщение микроэлементами).

- Образец 2: Измельченный пенополистирол – самая поздняя всхожесть семян. Прорастание составило 50%. Проросшие семена имеют здоровый эпикотиль и корень, L_{2cp} корень = 11, 6мм и L_{2cp} эпикотиль 50, 8мм. Семена имеют здоровый вид.
- Образец 3: Нетканый материал – в первые сутки прорастания семян наблюдалась хорошая всхожесть, но примерно на половине срока наблюдений стало заметно угнетение проросших семян, несмотря на одинаковые условия эксперимента. Прорастание составило 50%. L_{3cp} корень = 32мм и L_{3cp} эпикотиль = 47, 8мм.

2.4. Обоснование актуальности разработки композитного сорбента

Проанализировав применяемые на сегодняшний день видов сорбентов, а именно:

1. «SpillSorb» - канадского торфяного сфагнового мха;
2. Полотно нетканое иглопробивное «Сормат» из полипропиленового (ПП) волокна.

Пришли к заключению, что основными недостатками вышеперечисленных сорбентов является:

- Неудобство нанесения (слишком легкие, мелкие гранулы, что приводит к дополнительным затратам);
- Неудобство сбора и последующей транспортировки (прилипают к оборудованию, одежде и т.д.);
- Территория загрязнения надолго выводится из пользования.

В связи с этим возникает необходимость разработки методики получения

сорбента, который исключает вышеперечисленные недостатки.

2.5. Основные критерии конкурентоспособности сорбента

Для того чтобы понять какие сорбенты наиболее или наименее удобны в использовании, с какими трудностями приходиться сталкиваться рядовым потребителям, были сделаны вопросы в форме теста.

Тест был отдельно сделан для руководителей предприятий использующих сорбенты и для рабочего персонала, непосредственно применяющего сорбенты.

Ограничений по времени не было. В опросе приняло участие восемь предприятий.

Вопросы были составлены на одном листе (примерно 3-4 вопроса) с вариантами ответов.

Основные признаки выбора сорбента, отмеченные респондентами:

- Стоимость.
- Эффективность
- Хранение.
- Эксплуатация.

Следовательно, при производстве сорбентов необходимо учитывать полученные результаты опроса.

2.6. Перечень требований к получаемому сорбенту

Проанализировав полученные ранее данные, можно сформулировать требования к разрабатываемому сорбенту:

1. Сорбент должен иметь связанные гранулы, что будет способствовать легкости эксплуатации и не приведет к непредвиденным тратам и потери сорбента.
2. Сорбент не должен иметь резкого запаха или окрашивать поверхность.

3. Отработанный сорбент не должен прилипать на оборудование и одежду.
4. Сорбция загрязнителя должна происходить быстро, так как если сорбция происходит на почве, то, как было сказано ранее, почва сама хорошо впитывает загрязнитель – нефтепродукты.
5. Компоненты, составляющие сорбент, должны иметь небольшую стоимость, для того чтобы полученный продукт имел конкурентоспособность.
6. Затраты на производство необходимо сделать минимальными, чтобы снизить конечную стоимость продукта.
7. Возможность повторного использования компонентов.

Говоря другими словами сорбент должен:

1. быть удобным на всех стадиях эксплуатации, а именно:
 - Хранение
 - Эксплуатация
 - Транспортировка
2. Быть конкурентоспособным, а именно:
 - Минимальные затраты на производство (составляющие, сам процесс производства)
 - Минимальные затраты на утилизацию.

2.7. Способ получения композитного сорбента

Согласно алгоритму диссертационного исследования (приведен на рисунке 2.9), был разработан способ получения композитного сорбента.



Рисунок 2.9 – Алгоритм диссертационного исследования

Подбор и обоснование составляющих композитного сорбента

Как говорилось выше, изделия из полимеров недолговечны и по окончанию срока службы попадают на свалки, причем упаковочный материал – за короткий период времени (менее года). Процентное содержание пенополистирола в общей массе отходов, составляет – 6,3%.

Другими словами, утилизация пенополистирола является доказанной необходимостью. Существующие методы утилизации не могут справиться с возрастающей массой полимерных отходов.

Поэтому производство сорбента с использованием отработанного пенополистирола позволило улучшить экологическую обстановку.

Как было показано выше, измельченный пенополистирол является неплохим сорбентом для нефтепродуктов, обладает гидрофобными свойствами, но при этом он не отвечает приведенному выше перечню требований к сорбентам.

В таблице 2.7.1 отражены этапы подбора составляющих композитного сорбента.

Таблица 2.7.1 – Этапы подбора составляющих композитного сорбента

№ этап	Требования	Варианты
1. Подобрать растворитель	1. Растворитель не должен содержаться в конечном продукте. 2. Отгонка растворителя должна проходить с минимальными энергозатратами. 3.Получение сорбента должно проходить с минимальными энергетическими затратами.	1.Ацетон – C_3H_6O ; 2. Ацетон + бензин АИ 93; 3.Дихлорэтан1, 2-дихлорэтан – $C_2H_4Cl_2$.
2. Подобрать наполнитель	1. Наполнитель должен быть гидрофобный 2.Наполнитель должен быть не токсичен. 3.Наполнитель должен обладать огнеупорными свойствами.	1.Перлит вспученный; 2.Вермикулит вспученный.
3. Выявить последовательность совмещения компонентов сорбента	1.Получить вяжущие. 2. Связать минеральный наполнитель. 3.Определить массовый состав.	1.Измельчить пенополистирол, перемешать с наполнителем, добавить растворитель. 2.Измельчить пенополистирол, добавить растворитель, в полученный полимерный раствор добавить наполнитель.

Выводы:

1. Определено, что ППС, как отход представляет собой серьезную опасность для окружающей среды, так как в случае возгорания наносит существенный вред окружающей среде и населению.
2. Сформулированы требования к разрабатываемому композитному сорбенту.
3. Разработан способ получения композитного сорбента.
4. Проведено обоснование компонентов составляющих композитный сорбент.

3 ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНОГО СОРБЕНТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

3.1. Этапы разработки композитного сорбента

Для разработки методики исследование было разделено на этапы.

Первый этап разработки методики выполнен по следующей схеме:

- Растворение пенополистирола в дихлорэтане до вязко-текучего состояния;
- Добавление вспученного перлита или вермикулита в полученный раствор при постоянном перемешивании;
- Сушка при комнатной температуре до постоянного веса под тягой.

Однако проведенные эксперименты показали некоторую потерю сорбционных свойств исходных вспученных материалов при использовании в композитных сорбентах. Улучшить эксплуатационные свойства композитных сорбентов удалось путем введения в их состав ПАВ [101].

Второй этап:

- Растворенный в дихлорэтане пенополистирол (до вязко-текучего состояния);
- Растворенный ПАВ в дихлорэтане;
- Добавление вспученного перлита или вермикулита при постоянном перемешивании;
- Сушка при комнатной температуре под тягой.

Третий этап:

- Растворенный в дихлорэтане пенополистирол (до вязко-текучего состояния);
- Растворенный ПАВ в дихлорэтане;
- Добавление вспученного перлита или вермикулита и сшитого пенополистирола при постоянном перемешивании;

- Сушка при комнатной температуре под тягой.

Четвертый этап. Математическое моделирование.

В результате получены следующие данные

1. Растворение пенополистирола в ацетоне не привело к желаемому результату. Эксперимент показал, что для растворения пенополистирола в ацетоне необходимо использовать еще один растворитель, что, естественно, увеличивает стоимость конечного продукта.
2. При использовании смеси ацетон+АИ93 удалось растворить пенополистирол, но при сушке под тягой при комнатной температуре (22 °C) в течение 4-х суток остается сильный химический запах, что несовместимо с поставленной задачей.
3. Растворение пенополистирола в дихлорэтане привело к желаемому результату. Это связано с тем, что растворитель очень летуч через двое суток сушки при комнатной температуре (22 °C) под тягой, растворитель полностью испарился.

Результаты экспериментов.

Результаты экспериментов отражены на рисунках 3.1, 3.2.



Рисунок 3.1 – Сорбент вермикулит ($M_{в.} = 1, 430\text{г}$) и композитный сорбент с наполнителем вермикулит ($M_{с.в} = 1, 430\text{г}$)*



Рисунок 3.2 – Сорбент перлит ($M_{п} = 1, 341\text{г}$) и композитный сорбент с наполнителем перлит ($M_{с.п} = 1, 341\text{г}$)

*Массы указаны для понимания отношения объемов в сыпучем и связанном виде.

Результаты теста на нефтеемкость на грунте

На твердую поверхность (две чашки Петри) производится розлив отработанного моторного масла ($\rho = 0, 85 \pm 0, 01\text{г/мл}$, с массой 0, 467г), накладываются получившиеся образцы сорбентов с массой $M_{с.п.} = 0, 997\text{г}$, $M_{с.в.}$

= 0, 747г. Далее в течении 60 минут через каждые двадцать минут производятся взвешивания сорбентов. Последние взвешивания производятся через 48 часов. Зависимость массы от времени отражена в таблице 3.1.1.

Таблица 3.1.1. – Результаты взвешивания

Сорбент с наполнителем вермикулит		Сорбент с наполнителем перлит	
Т – время измерений (мин)	М – масса сорбента (г)	Т – время измерений (мин)	М – масса сорбента (г)
T_0	0, 745	T_0	0, 972
T_1 – 10 (от начала эксперимента)	0, 995	T_1 – 10 (от начала эксперимента)	1, 317
T_2 – 30	1, 000	T_2 – 30	1, 314
T_3 – 50	1, 014	T_3 – 50	1, 308
T_4 – 70	1, 014	T_4 – 70	1, 297
T_5 – 2880 (48 часов)	1, 015	T_5 – 2880 (48 часов)	1, 303

На рисунках 3.3 и 3.4 представлен внешний вид композитного сорбента с различными наполнителями через 70 минут после начала сорбции.



Рисунок 3.3 – Сорбент с наполнителем перлит



Рисунок 3.4 – Сорбент с наполнителем вермикулит

Эксперимент показал, что нефтеемкости сорбентов отличаются. На рисунке 3.5 изображены кривые, отражающие изменение массы сорбентов от времени. Сравнив кривые, было обнаружено, что нефтеемкость композитного сорбента с

наполнителем перлит немного выше нефтеемкости с наполнителем вермикулит.

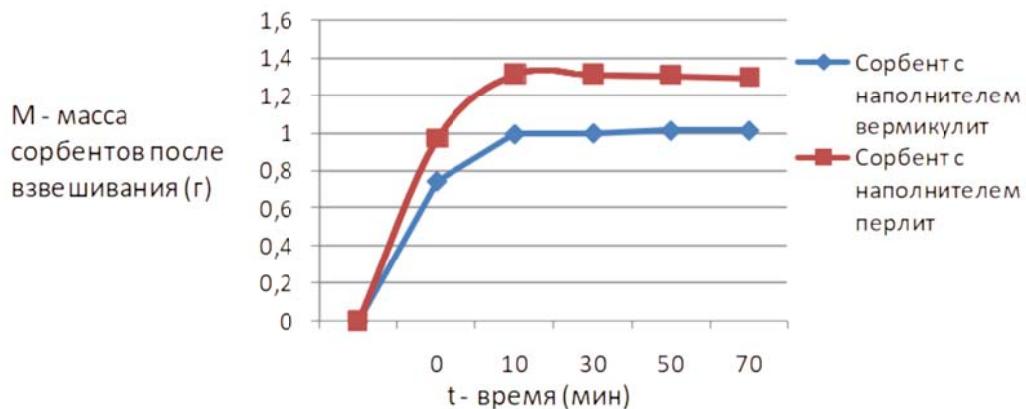


Рисунок 3.5 – Кривые нефтеемкости для сорбента с наполнителем вермикулит и сорбента с наполнителем перлит

Расчет собранного масла был произведен по формуле:

$$M_c = M_k - M_h \quad (3.1)$$

Пример расчета: Сорбент с наполнителем вермикулит имеет:

M_h – начальная масса = 0, 745, M_k – конечная масса = 1, 015г.

M_c – Масса адсорбированного моторного масла.

$1,015 - 0,745 = 0,27$ г, что составляет:

$0,467 - 100\%$

$0,27 - x\%$, $x = 57,82\%$ от объема розлива.

Сорбент с наполнителем перлит:

M_h - начальная масса = 0, 972г, M_k – конечная масса = 1, 303г.

M_c – Масса адсорбированного моторного масла.

$M_k - M_h = M_c$

$1,303 - 0,972 = 0,331$ г, что составляет:

$0,467 - 100\%$

$0,331 - x\%$, $x = 70,88\%$ от объема розлива.

Результаты теста на нефтеемкость на воде: Подготовка сорбентов, т.е. сорбента с наполнителем вермикулит и сорбентом с наполнителем перлит, осуществлялась при температуре $t = + 25^{\circ}\text{C}$, с грузом $M = 200$ г, на 48 часов.

На водную поверхность произвели разлив отработанного моторного масла ($\rho = 0, 85 \pm 0, 01 \text{ г/мл}$, с массой $0, 933 \text{ г}$), накладываются получившиеся образцы сорбентов с массой $M_{\text{с.п.}}$ и $M_{\text{с.в.}}$. Далее в течение 100 минут, через каждые двадцать минут производятся взвешивания сорбентов. Последние взвешивание производятся через 48 часов. Результаты взвешивания отражены в таблице 3.1.2.

Таблица 3.1.2 – Результаты взвешивания

Сорбент с наполнителем вермикулит		Сорбент с наполнителем перлит	
Т – время измерений (мин)	М – масса сорбента (г)	Т – время измерений (мин)	М – масса сорбента (г)
T_0	2, 161	T_0	1, 724
T_1 – 20 (от начала эксперимента)	3, 486	T_1 – 10 (от начала эксперимента)	2, 692
T_2 – 40	3, 546	T_2 – 30	2, 862
T_3 – 60	3, 575	T_3 – 50	2, 971
T_4 – 80	3, 516	T_4 – 80	2, 945
T_5 – 100	3, 512	T_5 – 100	3, 051
T_6 – 2880 (48 часов)	3, 518	T_6 – 2880 (48 часов)	2, 938

На рисунках 3.6 и 3.7 отражен результат работы сорбентов при первом измерении.



Рисунок 3.6 – Сорбенты с наполнителем перлит с параметрами T_1 и M_1 .



Рисунок 3.7 – Сорбенты с наполнителем вермикулит с параметрами T_1 и M_1 .

Результаты изменения массы сорбентов в зависимости от времени отражены на рисунке 3.8.

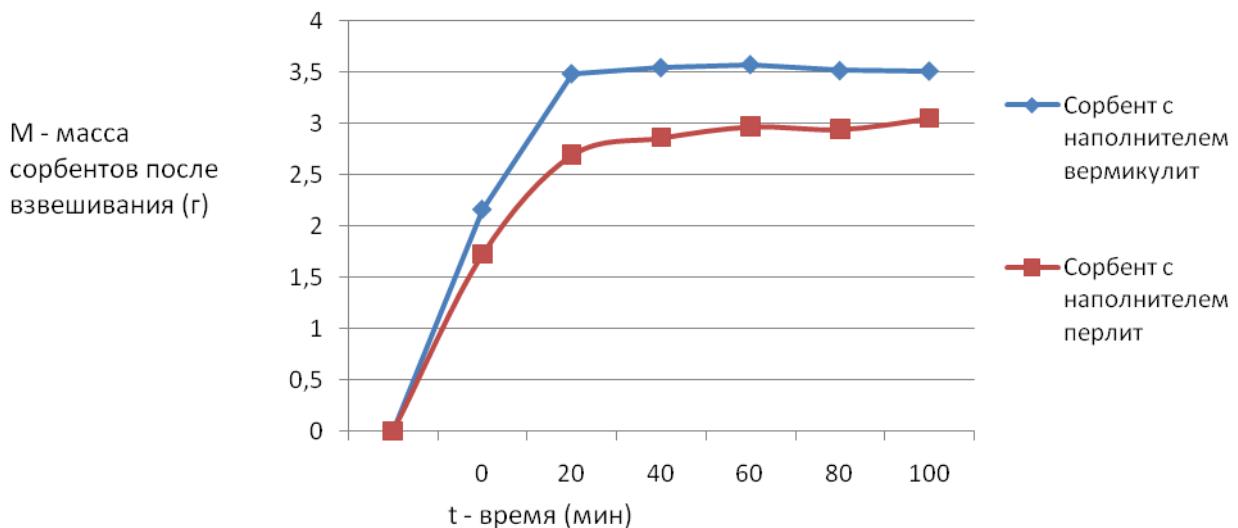


Рисунок 3.8 – Кривые нефтеемкости для сорбента с наполнителем перлит и сорбента с наполнителем вермикулит

Проведенные эксперименты показали некоторую потерю сорбционных свойств исходных вспученных материалов при использовании в композитных сорбентах.

3.2. Улучшение свойств композитного сорбента путем применения ПАВ

Для улучшения сорбционных свойств продукта необходимо увеличить сорбционную способность, поэтому было принято решение об использовании ПАВ.

Для выбора оптимального ПАВ провели серию экспериментов.

- Рассчитать количество вспенивающего компонента (ОП 10).
- Рассчитать количество остальных составляющих, а именно: дихлорэтана, пенополистирола, и твердых наполнителей, а именно: перлита и вермикулита.
- Разработать технологию совмещения компонентов.
- Получить сорбент, листы которого могут отличаться по форме и размеру в зависимости от требования заказчика.

Выбор двух видов ПАВ обусловлен ходом проведения эксперимента, т.е. получение композитного сорбента с использованием обоих ПАВ и исследование их свойств.

Получение композитного сорбента с использованием ОП10 и исследование его свойств

Вариант 1: Растворить в 20 мл дихлорэтана ОП 10 (оксиэтилированный алкилфенол). Взбить до образования устойчивой пены (пена держится в течение 10 мин.). Растворить пенополистирол в получившемся растворе.

Результаты:

1. ОП 10 хорошо растворим в дихлорэтане.
2. Удалось получить устойчивую пену.
3. Не удалось растворить пенополистирол в получившемся растворе.

Результат отражен на рисунке 3.9.



Рисунок 3.9 – Неудачная попытка растворения ПС (дихлорэтан + ПАВ)

Вариант 2: Растворить в 10 мл дихлорэтана ОП 10 (оксиэтилированный алкилфенол). Взбить до образования устойчивой пены (пена держится в течении 10 мин.). Растворить пенополистирол в 10 мл дихлорэтана. Смешать получившиеся растворы.

Результаты:

- ОП 10 хорошо растворим в дихлорэтане.

- Удалось получить устойчивую пену.
- Удалось растворить пенополистирол в дихлорэтане.
- При смешивании растворов наблюдается выпадение осадка — пенополистирола (Рисунок 3.10).

Вывод: данный раствор не может работать как вяжущее для твердых наполнителей.



Рисунок 3.10 – Осадок – пенополистирол в вязко-текучем состоянии

Вариант 3: Растворить в 10 мл дихлорэтана ОП 10 (оксиэтилированный алкилфенол). Взбить до образования устойчивой пены (пена держится в течение 10 мин.). Растворить пенополистирол в 10 мл дихлорэтана. Смешать получившиеся растворы. Выпавший осадок растворить в дихлорэтане и смешать с ОП 10 растворенным в дихлорэтане интенсивно перемешивая.

Результаты:

- ОП 10 хорошо растворим в дихлорэтане.
- Удалось получить устойчивую пену.
- Удалось растворить пенополистирол в дихлорэтане.
- При смешивании растворов наблюдается выпадение осадка в виде хлопьев.
- Собранный осадок дольше растворяется в дихлорэтане по сравнению с временем растворения пенополистирола в дихлорэтане.

Выводы: Получается суспензия не обладающая свойствами вяжущего для твердых носителей, а именно не образуется пленкообразная структура, способная удерживать частицы сорбента, что наблюдается на рисунках 3.11 и 3.12



Рисунок 3.11 – Вермикулит не связан



Рисунок 3.12 – Перлит не связан

Вариант 4: Растворить в 10 мл дихлорэтана ОП 10 (оксиэтилированный алкилфенол). Взбить до образования устойчивой пены (пена держится в течение 10 мин.). Растворить пенополистирол в 10 мл дихлорэтана. Смешать растворенный ОП 10 в дихлорэтане с твердым носителем. В получившуюся смесь, перемешивая, добавить пенополистирол растворенный в дихлорэтане.

Результаты:

1. ОП 10 хорошо растворим в дихлорэтане.
2. Удалось получить устойчивую пену.
3. Удалось растворить пенополистирол в дихлорэтане.
4. При поочередном перемешивании образуются хорошо заметные полимерные нити.

Выводы:

- Соблюдая определенную последовательность действий, удалось добиться заданной цели.
- Твердый носитель связан.
- Сорбент можно сформировать согласно требованиям.
- Сушка сорбентов осуществлялась двумя способами:
 - При комнатной температуре 20 $^{\circ}\text{C}$
 - При температуре 60 $^{\circ}\text{C}$, в течение часа.

Несмотря на разницу в температурном режиме внешний вид образцов одинаковый. Это хорошо видно на рисунке 3.13. Слева сушка осуществлялась при температуре 60 $^{\circ}\text{C}$, в течение часа. Справа сушка осуществлялась при комнатной

температуре. На рисунке 3.14 представлен композитный сорбент с наполнителем перлит. Сушка осуществлялась при комнатной температуре.



Рисунок 3.13 – Сорбент с твердым наполнителем вермикулит



Рисунок 3.14 – Сорбент с твердым наполнителем перлит

Определение нефтеемкости полученного продукта.

Для определения нефтеемкости использовали методику описанную ранее.

По результатам взвешивания, представленным в таблице 3.2.1 была определена нефтеемкость.

Таблица 3.2.1 – Результаты взвешивания

Твердая поверхность			
Сорбент с наполнителем вермикулит (г)		Сорбент с наполнителем перлит (г)	
T ₀	1, 448	T ₀	2, 584
T ₂₀	2, 275	T ₂₀	3, 330
T ₄₀	2, 230	T ₄₀	3, 344
T ₆₀	2, 200	T ₆₀	3, 350
T ₂₈₈₀	2, 151	T ₂₈₈₀	3, 328

Оценим нефтеемкость по следующей формуле:

$$\text{Нефтеёмкость} = M_{T_5} / M_{T_0} - 1 \quad (3.2)$$

Пример расчета. Для сорбента с наполнителем перлит:

$$3, 328 / 2, 584 - 1 = 0, 29 \text{ г, что составляет:}$$

$$0, 845 - 100\%$$

$$0, 29 - x \%, x = 34 \% \text{ от объема розлива.}$$

Для сорбента с наполнителем вермикулит:

$2,151/1,448 - 1 = 0,48$ г, что составляет:

0,845 – 100%

$0,48 - x\%$, $x = 56,8\%$ от объема розлива.

Результаты применения представлены на рисунках 3.15, 3.16.



Рисунок 3.15 – Результат работы сорбента с наполнителем перлит



Рисунок 3.16 – Результаты работы сорбента с наполнителем вермикулит

Так как при получении сорбента использовался ОП 10 далее был выполнен тест на нефтеемкость по воде. Результаты в таблице 3.2.2.

Таблица 3.2.2 – Результаты взвешивания

Водная поверхность			
Вермикулит		Перлит	
T_0	1,822	T_0	2,693
T_{20}	2,791	T_{20}	3,813
T_{40}	2,894	T_{40}	3,814
T_{60}	3,906	T_{60}	3,854
T_{2880}	3,048	T_{2880}	3,809

Нефтеемкость рассчитывали по формуле (3.2.1). Масса моторного масла определена по формуле 2.1.2.3 и составила 0,845г.

Пример расчета.

Для сорбента с наполнителем перлит:

$3,809/2,693 - 1 = 0,41$ г, что составляет:

0,845 – 100%

$0,41 - x\%$, $x = 48,5\%$ от объема розлива.

Для сорбента с наполнителем вермикулит:

$3,048 / 1,822 - 1 = 0,67\text{г}$, что составляет:

$0,845 - 100\%$

$0,67 - x\%$, $x = 79,3\%$ от объема розлива.

Результаты применения представлены на рисунках 3.17, 3.18.



Рисунок 3.17 – Результат работы сорбента с наполнителем перлит



Рисунок 3.18 – Результаты работы сорбента с наполнителем вермикулит

Выводы: Расчеты и измерения не выявили улучшения нефтеемкости сорбентов с твердыми наполнителями, в некоторых случаях наблюдалось ухудшение показателей нефтеемкости. Так, например, масляная пленка на воде отчетливо визуализируется, в отличие от использования сорбентов с твердыми наполнителями без использования ОП 10.

Необходимо провести дополнительное исследование свойств нефтеемкости сорбентов с твердым наполнителем и добавлением ОП 10.

Определение нефтеемкости на почве для композитного сорбента в составе, которого присутствует ОП 10

Нефтеемкость оценили по формуле (3.2).

Пример расчета.

Для сорбента с наполнителем перлит:

$4,411 / 4,349 - 1 = 0,01\text{г}$, что составляет:

$0,845 - 100\%$

$0,01 - x\%$, $x = 1,18\%$ от объема розлива.

Для сорбента с наполнителем вермикулит:

$3,785/2,929 - 1 = 0,29\text{г}$, что составляет:

$0,845 - 100\%$

$0,29 - x\%$, $x = 34\%$ от объема розлива.

Так как в поставленные задачи входило не только получение композитного сорбента, но и утилизация пенополистирола было необходимо оценить соотношение компонентов, какая масса пенополистирола приходиться на единицу массы твердого наполнителя.

Проведя серию экспериментов, были получены следующие результаты, отраженные в таблице 3.2.3.

Таблица 3.2.3 – Состав образцов с ОП10

№ образца	Состав [масс.ч.]			
	Вермикулит	Перлит	ПС	ОП 10
1	1	0	1,6	16,8
2	0	1	1,6	9,4
3	1	0	1,2	6
4	0	1	1,2	2
5	1	0	1,2	2
6	0	1	1,6	1,19

Учитывая, что нефтеемкость является основным показателем эффективности работы сорбента, были построены кривые нефтеемкости композитных сорбентов с использованием ПАВ и композитных сорбентов без ПАВ.

Результаты отражены на рисунке 3.19

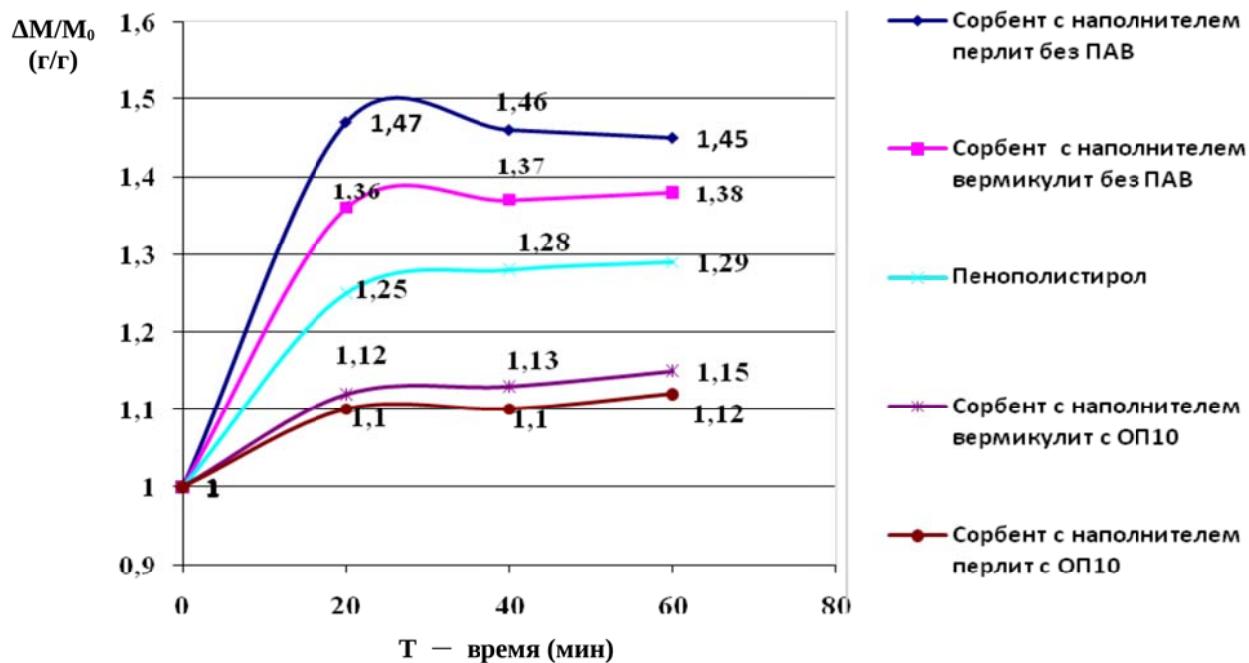


Рисунок 3.19 – Нефтеемкость композитных сорбентов, в которых используется ПАВ (ОП10) и композитных сорбентов, не содержащих в своем составе ПАВ

Выводы: Использование ПАВ ОП 10 не привело к желаемому результату, а именно:

1. Нефтеемкость не увеличилась, а в некоторых случаях уменьшилась.
2. Эксплуатационные характеристики ухудшились: увеличилась хрупкость образцов (неудобство сбора и нанесения).

Дальнейшее использование ОП 10 нецелесообразно. Поэтому далее используется цетиламин.

1. Необходимо изучить количественное влияние ПАВ на свойства конечного продукта.
2. Изучить влияние количества пенополистирола на конечные свойства продуктов.
3. Получить оптимальное соотношение всех составляющих.

Для получения композитного сорбента необходимо: растворить в 10 мл дихлорэтана 0, 1г цетиламина. Взбить до образования устойчивой пены (пена держится в течение 10 мин.). Смешать вспученный минерал (перлит или вермикулит) с измельченным пенополистиролом и добавить растворенный цетиламин в дихлорэтане. Полученный сорбент оставить под тягой на 24 часа с

весом 200гр.

Вариант 1. В таблице 3.2.4 приведены вещества и их массы необходимые для получения композитных сорбентов.

Таблица 3.2.4 – Составляющие композитного сорбента

Сорбент с наполнителем вермикулит		Сорбент с наполнителем перлит	
Наименование	Масса (г)	Наименование	Масса (г)
Вермикулит	2, 619 г	Перлит	2, 616 г
Цетиламин	0, 05 г	Цетиламин	0, 05 г
Пенополистирол	1, 079 г	Пенополистирол	2, 165 г
Дихлорэтан +ПАВ	3, 1 мл	Дихлорэтан +ПАВ	6 мл

На твердую поверхность (2 – е чашки Петри) производится розлив отработанного моторного масла ($\rho = 0, 85 \pm 0, 01$ г/мл, с массой 0, 467г), накладываются получившиеся образцы сорбентов. Далее в течение 60 минут, через каждые двадцать минут производятся взвешивания сорбентов.

Результаты взвешивания отражены в таблице 3.2.5.

Таблица 3.2.5 – Результаты взвешивания

Сорбент с наполнителем вермикулит		Сорбент с наполнителем перлит	
Т – время измерений (мин)	М – масса сорбента (г)	Т – время измерений (мин)	М – масса сорбента (г)
T_0	2, 620	T_0	4, 628
$T_1 - 20$ (от начала эксперимента)	3, 552	$T_1 - 20$ (от начала эксперимента)	4, 688
$T_2 - 40$	3, 557	$T_2 - 40$	4, 827
$T_3 - 60$	3, 538	$T_3 - 60$	4, 838
$T_4 - 120$	3, 542	$T_4 - 120$	4, 823
$T_5 - 2880$ (48 часов)	3, 492	$T_5 - 2880$ (48 часов)	4, 782

Для расчета эффективности поглощения использовали формулу (3.2).

Пример расчета.

Для сорбента с наполнителем перлит:

$4, 838 / 4, 628 - 1 = 0, 04$ г, что составляет:

$0, 845 - 100\%$

0, 04 – x %, x = 4, 7 % от объема розлива.

Оценка эффективности поглощения по перлиту:

Эффективность поглощения сорбента необходимо умножить на отношение массы перлита, использованного при получении сорбента, к сумме масс твердых составляющих, т.е. перлит и пенополистирол.

$$0, 04 * (2, 616 / (2, 616 + 2, 165)) = 0, 02\text{г}$$

Оценка эффективности поглощения по полистиролу для сорбента с наполнителем перлит:

$$0, 04 * (2, 165 / (2, 616 + 2, 165)) = 0, 018\text{г}$$

Для сорбента с наполнителем вермикулит:

$$3, 538 / 2, 620 - 1 = 0, 35\text{г}, \text{что составляет:}$$

$$0, 845 - 100\%$$

0, 35 – x %, x = 41 % от объема розлива.

Оценка эффективности поглощения по вермикулиту:

Эффективность поглощения сорбента необходимо умножить на отношение массы вермикулита использованного при получении сорбента к сумме масс твердых составляющих, т.е. вермикулит и пенополистирол.

$$0, 35 * (2, 619 / (2, 619 + 1, 079)) = 0, 25\text{г}$$

Оценка эффективности поглощения по полистиролу, для сорбента, с наполнителем вермикулит:

$$0, 35 * (1, 079 / (2, 619 + 1, 079)) = 0, 10\text{г}$$

Вариант 2. Для увеличения достоверности полученных данных эксперимент повторили. Составляющие и массы отражены в таблице 3.2.6, результаты взвешивания отражены в таблице 3.2.7.

Таблица 3.2.6 – Состав композитного сорбента

Сорбент с наполнителем перлит		Сорбент с наполнителем вермикулит	
Наименование	Кол-во	Наименование	Кол-во
Дихлорэтан+ПАВ	5 мл	Дихлорэтан+ПАВ	5 мл
Цетиламин	0, 127г	Цетиламин	0, 127г
Продолжение таблицы 3.2.6			
Пенополистирол	1, 385 г	Пенополистирол	1, 4 г

Перлит	2, 007г	Вермикулит	2, 008г
--------	---------	------------	---------

Таблица 3.2.7 – Результаты взвешивания

Сорбент с наполнителем вермикулит		Сорбент с наполнителем перлит	
Т – время измерений (мин)	М – масса сорбента (г)	Т – время измерений (мин)	М – масса сорбента (г)
T_0	2, 743	T_0	2, 667
$T_1 - 20$ (от начала эксперимента)	3, 612	$T_1 - 20$ (от начала эксперимента)	3, 126
$T_2 - 40$	3, 629	$T_2 - 40$	2, 337
$T_3 - 60$	3, 638	$T_3 - 60$	2, 339
$T_4 - 2880$ (48 часов)	3, 637	$T_4 - 2880$ (48 часов)	3, 371
Так как, поверхность малопористая и происходит растекание моторного масла был введен еще 1 мл. в рабочую область сорбента с наполнителем вермикулит			
$T_5 - 20$ (от начала эксперимента)	4, 104	$T_5 - 20$ (от начала эксперимента)	4, 128
$T_6 - 40$	4, 226	$T_6 - 40$	4, 365
$T_7 - 60$	4, 194	$T_7 - 60$	4, 133
$T_8 - 2880$ (48 часов)	4, 192	$T_8 - 2880$ (48 часов)	4, 164

Для расчета эффективности поглощения использовали формулу (3.2).

Пример расчета.

Для сорбента с наполнителем перлит:

$3, 371 / 2, 667 - 1 = 0, 26$ г, что составляет:

$0, 845 - 100\%$

$0, 26 - x \%$, $x = 31 \%$ от объема розлива.

Оценка эффективности поглощения по перлиту:

Эффективность поглощения сорбента необходимо умножить на отношение массы перлита, использованного при получении сорбента, к сумме масс твердых составляющих, т.е. перлит и пенополистирол.

$0, 26 * (2, 007 / (2, 007 + 1, 385)) = 0, 15$ г

Оценка эффективности поглощения по полистиролу, для сорбента, с наполнителем перлит:

$0, 26 * (1, 385 / (2, 007 + 1, 385)) = 0, 11$ г

Для сорбента с наполнителем вермикулит:

$3,637/2,743 - 1 = 0,32$ г, что составляет:

$0,845 - 100\%$

$0,32 - x\%$, $x = 38\%$ от объема розлива.

Оценка эффективности поглощения по вермикулиту:

Эффективность поглощения сорбента необходимо умножить на отношение массы вермикулита использованного при получении сорбента к суме масс твердых составляющих, т.е. вермикулит и пенополистирол.

$0,32 * (2,008/(2,008+1,4)) = 0,19$ г

Оценка эффективности поглощения по полистиролу, для сорбента, с наполнителем вермикулит:

$0,32 * (1,4/(2,008+1,4)) = 0,13$ г

Результаты измерений после сорбции добавленного 1-го мл. моторного масла.

Для сорбента с наполнителем перлит:

$4,164/3,371 - 1 = 0,23$ г, что составляет:

$0,845 - 100\%$

$0,23 - x\%$, $x = 27\%$ от объема розлива.

Для сорбента с наполнителем вермикулит:

$4,192/3,637 - 1 = 0,15$ г, что составляет:

$0,845 - 100\%$

$0,15 - x\%$, $x = 18\%$ от объема розлива.

Вариант 3. Для оценки отношения утилизированного пенополистирола к твердому наполнителю – таблица 3.2.8, был получен еще один вариант композитного сорбента. Составляющие отражены в таблице 3.2.9. Результаты взвешивания в таблице 3.2.10.

Таблица 3.2.8 – Составляющие композитного сорбента

Сорбент с наполнителем перлит		Сорбент с наполнителем вермикулит	
Наименование	Кол-во	Наименование	Кол-во
Продолжение таблицы 3.2.8			
Дихлорэтан +ПАВ	5 мл	Дихлорэтан+ПАВ	5 мл
Цетиламин	0,15г	Цетиламин	0,15г

Пенополистирол	1, 855 г	Пенополистирол	1, 769 г
Перлит	2, 007г	Вермикулит	2, 008г

Таблица 3.2.7 – Результаты взвешивания

Сорбент с наполнителем вермикулит		Сорбент с наполнителем перлит	
Т – время измерений (мин)	М – масса сорбента (г)	Т – время измерений (мин)	М – масса сорбента (г)
T_0	3, 420	T_0	3, 718
$T_1 - 20$ (от начала эксперимента)	4, 343 – моторное масло адсорбировано на 90 %. Добавляем еще 1 мл моторного масла	$T_1 - 20$ (от начала эксперимента)	4, 341
$T_2 - 20$	5, 238	$T_2 - 40$	4, 465
$T_3 - 40$	5, 226	$T_3 - 60$	4, 429
$T_4 - 60$	5, 205	$T_4 - 80$	4, 451
$T_5 - 2880$ (48 часов)	5, 060	$T_5 - 2880$ (48 часов)	4, 387

Для расчета эффективности поглощения использовали формулу (3. 1).

Пример расчета.

Для сорбента с наполнителем перлит:

$$4, 387 / 3, 718 - 1 = 0, 17\text{г}, \text{что составляет:}$$

$$0, 845 - 100\%$$

$$0, 17 - x\%, x = 20, 1\% \text{ от объема розлива.}$$

Для сорбента с наполнителем вермикулит:

$$5, 060 / 3, 420 - 1 = 0, 48\text{г}, \text{что составляет:}$$

$$1, 69 - 100\%$$

$$0, 48 - x\%, x = 28\% \text{ от объема розлива.}$$

Таблица 3.2.9 – Состав образцов с цетиламином

№ образца	Состав [масс.ч.]			
	Вермикулит	Перлит	ПС	ЦА
1	1	0	0, 9	0, 07
2	0	1	0, 9	0, 07
3	0	1	1, 12	0, 14

4	1	0	1, 15	0, 14
5	1	0	1, 5	0, 15
6	0	1	1, 41	0, 15

Надписи над графиками соответствуют номерам образцов в таблице 3.2.8. Зависимость нефтеемкости от состава композитного сорбента представлена на рисунке 3.20.

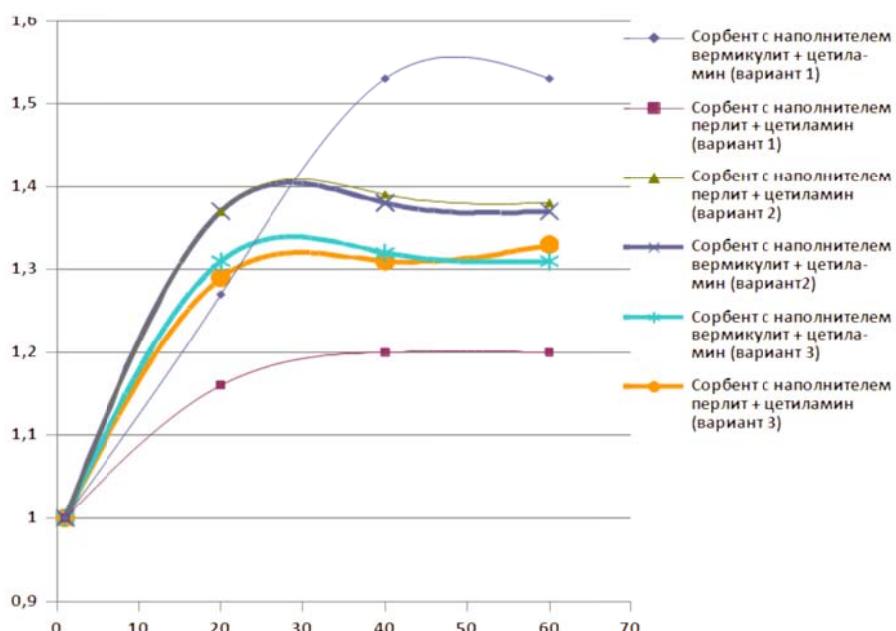


Рисунок 3.20 – Кривые зависимости нефтеемкости от состава композитного сорбента

Выводы:

- При использовании цетиламина улучшилась нефтеемкость сорбентов, удалось сократить время сорбции, что отвечает поставленной задаче.
- Для улучшения сорбционных свойств необходимо количество цетиламина в разы меньше, чем ОП 10 (оксиэтилированный алкилфенол), следовательно, выгоднее использовать цетиламин.
- При использовании цетиламина эксплуатационные характеристики остались на прежнем уровне [101].

3.3. Эксплуатационные характеристики

Сорбенты, полученные методами, описанными выше, отвечают поставленным задачам, а именно:

- Получено вяжущее вещество для гранул минерального наполнителя.
 - Гранулы минеральных наполнителей связаны.
 - Сорбционная емкость увеличена за счет добавления ПАВ (цетиламин)

Несмотря на это, полученный композитный сорбент не является пластичным.

Пластичные свойства решено улучшать за счет добавления сшитого пенополистирола (отход ТБО). Сшитый пенополистирол, как показал эксперимент, отличается по свойствам. Сшитый пенополистирол не растворим в дхлорэтане, поэтому является идеальным наполнителем в композитном сорбенте.

Вариант 1

Корреляция веса в зависимости от времени отражена в таблице 3.3.1.

Таблица 3.3.1 – Результаты сорбции на твердой поверхности

Вермикулит +п.с. + (пен-л + дихлорэтан), (г)	Перлит +п.с. + (пен-л + дихлорэтан), (г)
T ₀	1, 329
T ₂₀	2, 155
T ₄₀	2, 159
T ₆₀	2, 162
T ₈₀	2, 331
T ₀	1, 650
T ₂₀	2, 366
T ₄₀	2, 394
T ₆₀	2, 397
T ₈₀	2, 637

Вариант 2

Для проверки достоверности полученных данных был проведен повторный эксперимент. Составляющие композитный сорбент приведены в таблице 3.3.2. Результаты оценки нефтеемкости представлены в таблице 3.3.3

Таблица 3.3.2. – Массы веществ составляющих композитный сорбент

Вещество	M (г)	Вещество	M (г)
Пенополистирол	2, 173	Пенополистирол	2, 089
Дихлорэтан	4, 5мл	Дихлорэтан	4, 5
Вермикулит	1, 008	Перлит	1, 004
Сшитый пенополистирол	1, 018	Сшитый пенополистирол	1, 006

Таблица 3.3.3 – Результаты сорбции на твердой поверхности

Вермикулит +п.с. + (пен-л + дихлорэтан), г		Перлит +п.с. + (пен-л + дихлорэтан), г	
T ₀	3, 586	T ₀	3, 854
T ₂₀	4, 788	T ₂₀	4, 937
T ₄₀	4, 839	T ₄₀	5, 061
T ₆₀	4, 904	T ₆₀	5, 189
T ₈₀	5, 024	T ₈₀	5, 152

Образцы более пластичны, что позволяет более плотно прилегать к пятну загрязнения и обеспечивает лучшее поглощение. Более высокие пластические свойства улучшают эксплуатационные характеристики, а именно: удобство нанесения и сбора.

Постановка опытов велась с применением математических методов планирования экспериментов, что дало возможность повысить точность и сократить объем исследований.

4 этап Математическое моделирование

План эксперимента во многом определяется видом математической модели, выбранной для описания искомых эмпирических зависимостей. В общем виде связь между выходной величиной Y и независимыми переменными X_i выражается некоторой функциональной зависимостью,

$$Y = f(x_1, x_2, x_3 \dots) \quad (3.3)$$

Для аппроксимации этой зависимости используются различные аналитические функции, например, линейные полиномы

$$Y = B_0 + B_1 x_1 + B_2 x_2 + B_3 x_3 + \dots + B_{12} x_1 x_2 + B_{13} x_1 x_3 + \dots, \quad (3.4)$$

степенные функции

$$Y = A \times x_1^{b_1} \times x_2^{b_2} \times x_3^{b_3} \quad (3.5)$$

и другие.

В данном случае для нахождения параметров линейных моделей процесса нефтепоглощения использована методика полного факторного эксперимента ПФЭ 2n.

Математическое планирование эксперимента применялось для исследования основного показателя эффективности сорбентов - нефтеемкости. Варьируемые факторы матрицы планирования эксперимента:

- X1 – минеральный наполнитель перлит (П),
- X2 – минеральный наполнитель вермикулит (В),
- X3 – полимерный отход (ПС).

Таблица 3.3.4 – Уровни варьирования факторов в предварительных опытах

Факторы	П (г)	В, (г)	ПС, (г)
Уровни	x1	x2	x3
Верхний +1	6	6	6
Нижний -1	1	1	1

Каждый опыт повторялся трижды, и рассчитывалось среднее значение переменной \bar{Y}_u и дисперсии единичного значения $S^2\{Y_{ul}\}$.

$$\bar{Y}_u = \frac{\sum_l Y_{ul}}{m}, \quad (3.6)$$

$$S^2\{Y_{ul}\} = \frac{\sum_l Y_{ul}^2 - m \times \bar{Y}_u^2}{m}, \quad (3.7)$$

где: l = 1, 2 ...m;

m – число повторения каждого опыта.

Воспользовавшись линейной моделью, рассчитываем коэффициенты регрессии.

$$b_i = \frac{\sum_u x_{ui} \times \bar{Y}_u}{N}, b_{ij} = \frac{\sum_u x_{ui} \times x_{uj} \times \bar{Y}_u}{N} \quad (3.8)$$

где N - число опытов в матрице планирования ($N=8$)

Матрица планирования, коэффициенты регрессии и вычисленные дисперсии уравнения регрессии представлены в таблицах 3.3.5 – 3.3.7 соответственно.

Экспериментальная установка представляла собой ровную поверхность площадью 100 м², на которой разливалось 100 литров нефтепродуктов, 3 раза замерялось сколько нефтепродукта было поглощено сорбентом (Y_1 , Y_2 , Y_3), вычислялась средняя нефтеемкость Y_u . Каждые три эксперимента проводились при одном составе сорбента, где каждый компонент брался по двум уровням. Относительно X_1 , «-1» означает 1 грамм ПАВ в смеси, а «+1» означает 6 граммов, относительно X_2 , «-1» означает 1 грамм вермикулита в смеси, а «+1» означает 6 граммов вермикулита в смеси, относительно X_3 , «-1» означает 1 грамм сшитого ППС в смеси а «+1» означает 6 граммов сшитого ПС в смеси. Вышеописанные данные сведены в матрицу планирования (табл.3.3.5.).

Таблица 3.3.5 – Матрица планирования

№ №	Варьируемые факторы			Выходные параметры				
	X ₁	X ₂	X ₃	Нефтеемкость, %			Нефтеемкость \bar{Y}_u %	Дисперсия $s^2\{Y_{ul}\}$
				Y ₁	Y ₂	Y ₃		
1	-1	-1	-1	4, 3	4, 2	3, 2	3, 9	0, 37
2	+1	-1	-1	24, 5	29, 8	42, 3	32, 5	83, 53
3	-1	+1	-1	22, 8	42, 2	42, 2	35, 7	125, 45
4	+1	+1	-1	23	33, 6	42, 3	32, 9	93, 42
5	-1	-1	+1	29, 8	35	34, 6	33, 1	8, 47
6	+1	-1	+1	31	34, 6	35	33, 5	4, 85
7	-1	+1	+1	28, 3	31	31, 6	30, 3	3, 09
8	+1	+1	+1	30, 83	34, 6	35, 2	33, 5	5, 61

Результаты, полученные в процессе моделирования, приведены в табл. 3.3.6, 3.3.7.

Таблица 3.3.6 – Коэффициенты уравнения регрессии

b_0	b_1	b_2	b_3	$b_{1,2}$	$b_{1,3}$	$b_{2,3}$	$b_{1,2,3}$
29, 4	-3, 68	3, 9	-3, 17	-3, 57	-2, 7	-4, 4	-4, 3

Таблица 3.3.7 – Вычисленные дисперсии уравнения регрессии

$S^2\{Y\}$	$S^2\{\bar{Y}\}$	$S_{\text{коэф}}$	$t \times S_{\text{коэф}}$
40, 6	13, 53	1, 31	2, 82

Если $t_{\text{кр}} \times S_{\text{коэф}} \approx 2, 82$, то коэффициент $b_{1,3}$ меньше по абсолютной величине. Следовательно, коэффициент $b_{1,3}$ не значим, поэтому уравнение регрессии в кодированных переменных имеет вид:

$$Y = 29, 4 - 3, 68x_1 - 3, 9x_2 - 3, 17x_3 - 3, 57x_1x_2 - 4, 4x_2x_3 - 4, 3x_1x_2x_3. \quad (3.9)$$

Полученная математическая зависимость нефтеемкости сорбента от массы всех компонентов помогла определить оптимальный состав композитного сорбента [102].

Расчеты подтверждены экспериментально и представлены на графиках зависимости нефтеемкости от наличия ПАВ и Псс (рисунок 3.3.1).

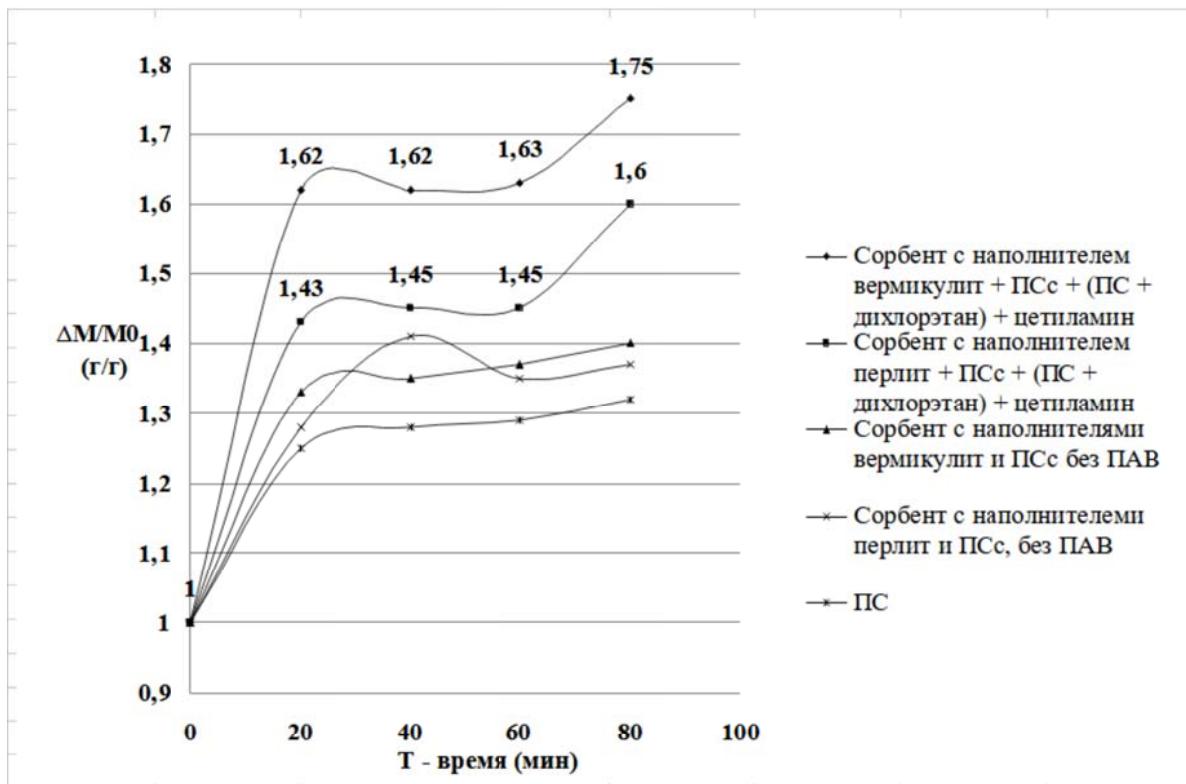


Рисунок 3.3.1 – Изменение нефтеемкости в зависимости от добавления ПАВ и ПСс

Исследование поверхности разработанного композитного сорбента

Расчет производился для керосина. $M_r = 321,4964$ г/моль.

$a_m = m/s$, следовательно $(V \cdot \rho)/s = 4g/0,03m^2 = 13,3 \text{ г/м}^2$; $a = 4,15 \cdot 10^{-9} \text{ моль/м}^2$.

$W = 1/a \cdot N_a = 4,002 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{молекула}$ (площадь, которую занимает 1 молекула).

$$1 \text{ молек.} - 4,002 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2$$

$$X \text{ молек.} - 0,03 \text{ м}^2$$

$$321,4964 - 6,02 \cdot 10^{23}$$

$$x - 74,96 \cdot 10^{12}$$

Следовательно $x = 74,96 \cdot 10^{12}$ молекул

Следовательно $x = 4,003 \cdot 10^{-8}$ молекул

Таким образом, было определено, что количество адсорбированных молекул загрязнителя на композитном сорбенте превышает количество адсорбированных молекул загрязнителя на плоской, малопористой поверхности в три раза, что свидетельствует о хорошо развитой поверхности композитного сорбента.

Композитный сорбент показал хорошие адгезионные свойства, которые были определены по краевому углу смачивания ($\theta \leq 20^\circ$).

Далее это утверждение было подтверждено экспериментально (табл. 3.3.8).

Таблица 3.3.8 – Сорбционная емкость разработанного композитного сорбента

Тип поверхности	Сорбционная емкость композитного сорбента – Q_c (%)			
	Размер (мм) 105*14*5	Размер (мм) 210*297*5	Размер (мм) 210*297*7	Размер (мм) 297 * 420*7
Малопористая поверхность	80	85	85	85
Асфальт	72	80	85	85
Суглинок	68	70	72	72

В результате определен оптимальный состав и сформулирован жизненный цикл композитного сорбента.

Первый этап жизненного цикла представлен технологической схемой получения композитного сорбента (рисунок 3.3.2).

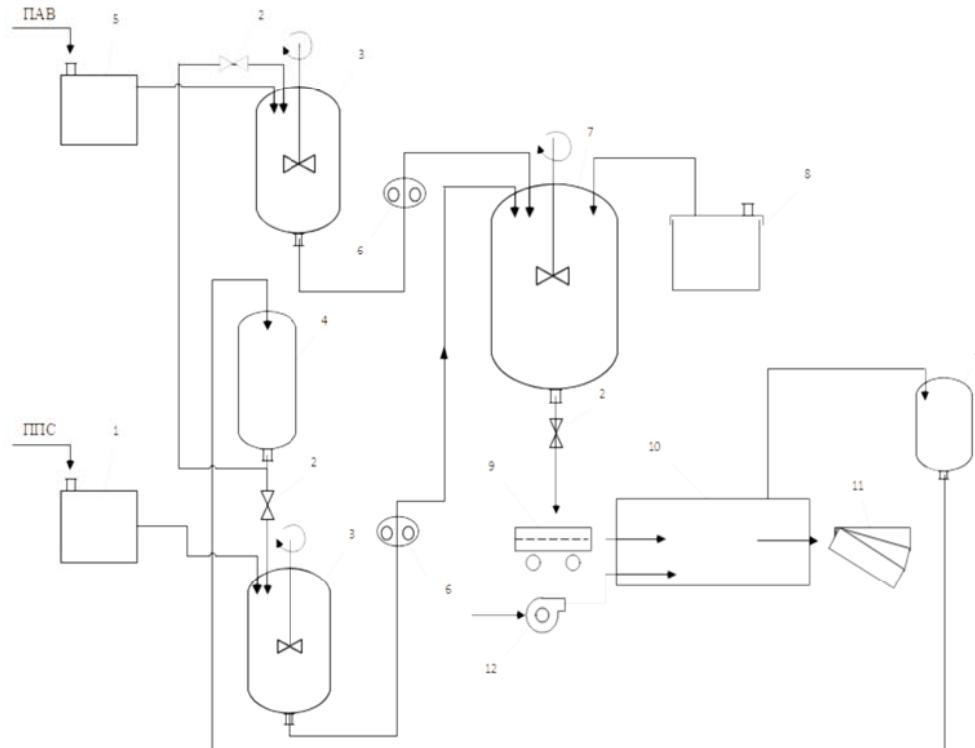


Рисунок 3.3.2 – Технологическая схема получения композитного сорбента
1 – емкость для хранения ППС; 2 – клапан регулирующий подачу; 3 – смеситель (дихлорэтан, ППС); смеситель (ПАВ, дихлорэтан); 4 – емкость для растворителя; 5 – емкость для хранения ПАВ; 6 – насос для подачи смеси; 7 – емкость для смешивания (поочередно подаются растворы ПАВ и минеральный наполнитель и дихлорэтан + ППС); 8 – емкость для хранения минерального наполнителя; 9 – заготовка композитного сорбента; 10 – сушильная установка; 11 – пластины композитного сорбента; 12 – вентилятор

Процесс ликвидации разливов нефтепродуктов при помощи полученного композитного сорбента состоит из этапов:

- Обнаружение и определение объемов разливов нефтепродуктов.
- Использование композитного сорбента.
- Сбор отработанного сорбента. Передача контейнера с отработанным сорбентом обслуживающей организации.

После утилизации композитного сорбента минеральный наполнитель используют повторно. Количество циклов повторного использования равно трем. Установлено, что после третьего цикла происходит значительная потеря сорбционных свойств, которая составляет 35 %.

Сравнительный анализ эффективности сорбентов показал следующий результат: сорбент на основе торфяного сфагнового мха – 41 г/г, натканный материал – 77 г/г, композитный сорбент – 86 г/г, сорбент на основе опоки – 64 г/г.

Выводы:

- Получен новый продукт – композитный сорбент с твердым наполнителем для сбора нефтепродуктов.
- Сорбционные свойства удалось улучшить при помощи добавления ПАВ.
- С добавлением сшитого пенополистирола увеличилась пластичность композитного сорбента, а, следовательно, эксплуатационные характеристики сорбента.
- Перлит и вермикулит являются ценным сырьем, использование их в качестве вспученного наполнителя помогает снизить потребление этих сорбентов и тем самым снизить затраты на приобретении данных сорбентов для ликвидации разливов нефтепродуктов.
- При создании данного композитного сорбента происходит утилизация твердого бытового отхода – пенополистирола, что улучшает экологическую обстановку [103].

3.4. Термогравиметрический анализ композитного сорбента

Термогравиметрический анализ (ТГА) входит в группу термических методов анализа, исследующих температурную зависимость какой-либо переменной величины. ТГА изучает изменение массы образца при нагревании и является одним из основных методов исследования относительно быстрых процессов термической или термоокислительной деструкции при глубоких степенях деструктивного превращения в полимерах. Такие процессы протекают в полимерах, как правило, находящихся в высокоэластическом или вязкотекучем состоянии и сопровождаются заметным изменением массы полимера.

Следует отметить, что с практической точки зрения температурные границы применимости полимеров определяют температурами, при которых в полимерах происходят различные физические и химические превращения. Если полимер используется в высокоэластическом состоянии, то температурная область его применения при высоких температурах будет ограничиваться температурами, выше которых протекают деструктивные процессы. Если же полимер находится в твердом состоянии и используется, например, в качестве конструкционного материала, то соответственно верхним температурным пределом использования такого полимера является его температура стеклования или плавления. Однако температура длительного использования конструкционных полимеров лежит, как правило, ниже температур плавления и стеклования. Это связано с тем, что под действием тепла и света, ускоренные в ряде случаев механическими напряжениями, в полимерах протекают химические процессы разрыва полимерной цепи, окисления и отрыва боковых групп и т.д., приводящие к постепенному изменению свойств полимера.

Естественно, что только изучение деструктивных процессов может позволить выяснить механизм разрушения макромолекул, выявить наиболее слабые места в структуре макромолекул и указать принципиальные пути стабилизации полимеров. Все это обуславливает практическую значимость

исследований деструктивных процессов в полимерах.

Следует также заметить, что исследование процессов деструкции имеет кроме практического и научное значение с точки зрения структурных исследований, т.к. позволяет в некоторых случаях получить дополнительную информацию о структуре полимерной цепи, о характере концевых групп и прочности связи между отдельными звеньями макромолекулы [104, 105]. Результат исследования полученного образца сорбента представлен на рисунке 3.4.1.

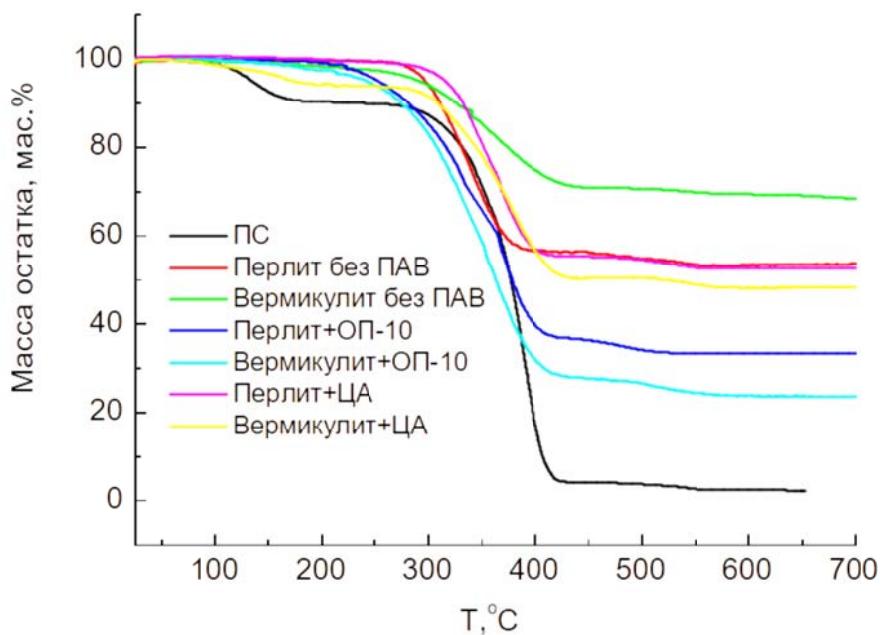


Рисунок 3.4.1 – Кривая ДТГ показывает температуру максимальной скорости разложения

В данной работе термогравиметрический анализ показал:

- отсутствие растворителя в конечном продукте, показано на рисунке 3.4.1;
- температуру деструкции полимерного вяжущего, что необходимо при рециклинге композитного сорбента, показано на рисунке 3.4.1.

4. ОЦЕНКА ВЕРОЯТНОГО ПРЕДОТВРАЩЕННОГО УЩЕРБА

4.1. Методика оценки вероятного предотвращенного ущерба

Методика оценки вероятного предотвращенного ущерба (Экологический ущерб) [106 – 110] от использования разных технологий ликвидации разливов нефтепродуктов содержит в себе следующие этапы:

- Расчет вреда, наносимого почвенным ресурсам (Z_n);
- Расчет эксплуатационных затрат при применении различных технологий ликвидации разливов нефтепродуктов ($\sum \text{зат.}$);
- Расчет суммарного ущерба, нанесенного окружающей среде ($Z_{\text{сумм.}}$);
- Определение вероятности наступления неблагоприятного события (R_i);
- $(Y_{\mathcal{E}}) = R_i \times Z_{\text{сумм.}}$ где R_i – вероятность возникновения опасного события (разлив нефтепродуктов); $Z_{\text{сумм.}}$ – суммарный ущерб, нанесенный окружающей среде.

Расчет вреда причиняемого разливами нефтепродуктов (Z_n) производится по формуле (4.1.1):

$$Z_n = H_{c3} \times S_3 \times K_{B3} \times K_{\phi3} \times K_3 \times K_r \quad (4.1.1)$$

где:

Z_n – размер платы (тыс. руб.);

H_{c3} – стоимость земель, тыс. руб./кв.м;

K_{B3} – коэффициент пересчета в зависимости от периода времени по восстановлению загрязненных земель (табл. 4.1.1);

S_3 – площадь загрязненных земель, кв. м;

$K_{\phi3}$ – коэффициент экологической ситуации и экологической значимости территории рассматриваемого экономического района (для Центрального района принимается равным 1, 6) [106];

K_z – коэффициент пересчета в зависимости от степени загрязнения земель химическим веществом i -го вида (табл. 4.1.2);
 K_r – коэффициент пересчета в зависимости от глубины загрязнения земель (табл. 4.1.3) [106].

Таблица 4.1.1 – Значения коэффициента пересчета K_e нормативов стоимости земель H_{cz} в зависимости от периода времени по их восстановлению

Продолжительность периода восстановления	Коэффициент пересчета	Продолжительность периода восстановления	Коэффициент пересчета
1 год	0, 9	8-10 лет	5, 6
2 года	1, 7	11-15 лет	7, 0
3 года	2, 5	16-20 лет	8, 2
4 года	3, 2	21-25 лет	8, 9
5 лет	3, 8	26-30 лет	9, 3
6-7 лет	4, 6	31 и более лет	10, 0

Таблица 4.1.2 – Корректирующий коэффициент, зависящий от степени загрязнения почв K_z

Наименование	Содержание (мг/кг), соответствующее уровню загрязнения				
	1-й уровень	2-й уровень	3-й уровень	4-й уровень	5-й уровень
	Допустимый <ПДК	Низкий	Средний	Высокий	Очень высокий
K_{ai}	0	0, 3	0, 6	1, 5	2
<i>Химические элементы</i>					
Кадмий	<2	2-3	3-5	5-10	>10
Свинец	<65	65-130	130-250	250-600	>600
Ртуть	<2, 1	2, 1-3	3-5	5-10	>10
Мышьяк	<10	10-20	20-30	30-50	>50
Цинк	<220	220-450	450-900	900-1800	>1800
Медь	<132	132-200	200-300	300-500	>500
Никель	<80	80-160	160-240	240-500	>500
Хром	<90	90-150	150-250	250-350	>350
Ванадий	<150	150-225	225-300	300-450	>450
Сурьма	<4, 5	4, 5-9	9-18	18-25	>25
Марганец	<1500	1500-2000	2000-3000	3000-4000	>4000

Продолжение таблицы 4.1.2.

Суммарный показатель концентрации (СПК)	<8 ед.	8-16 ед.	16-32 ед.	32-128 ед.	>128 ед.
Фторводороды	<10	10-15	15-25	25-50	>50
<i>Химические соединения</i>					
Сернистые соединения*	<160	160-180	180-250	250-380	>380
Бенз (а)пирен	<0, 02	0, 02-0, 1	0, 1-0, 25	0, 25-0, 5	>0.5
Бензол	<0, 3	0, 3-0, 6	0, 6-1	1-3	>3
Толуол	<0, 3	0, 3-10	10-25	25-50	>50
Ксилолы (орт-, мета-, пара-)	<0, 3	0, 3-3	3-15	15-25	>25
Альфаметилстирол	<0, 5	0, 5-3	3-10	10-50	>50
Стирол	<0, 1	0, 1-5	5-20	20-50	>50
Нефть и нефтепродукты	<300	300-1000	1000-3000	3000-5000	>5000
Хлориров. углеводороды**	<ПДК	1-5 ПДК	5-25 ПДК	25-50 ПДК	>50 ПДК

* - в пересчете на серу

** - в т.ч. хлорсодержащие пестициды ДДТ; ГХЦГ; 2, 4-Д и др.

Таблица 4.1.3 – Коэффициенты K_c для расчета ущерба в зависимости от глубины загрязнения земель [107]

Глубина загрязнения земель, см	К _Г
0-20	1, 0
0-50	1, 3
0-100	1, 5
0-150	1, 7
0- >150	2, 0

Данный подход позволяет провести приближенную оценку экологического ущерба с учетом вклада эксплуатационных затрат, риска возникновения чрезвычайной ситуации, связанной с загрязнением и дальнейшим применением различных вариантов ликвидации.

4.2. Расчет размеров загрязнения окружающей среды для разных вариантов ликвидации разливов

Варианты

1. Разлив нефтепродуктов без применения технологии ликвидации разливов;

Нефтеемкость грунтов зависит от агрохимических и механических свойств, (см. табл. 4.2.1) [111].

Таблица 4.2.1 – Нефтеемкость грунтов

Тип грунта	Влажность, %				
	0	20	40	60	80
Кварцевый песок	0.25	0.20	0.15	0.10	0.05
Пески (диаметр частиц 0.05...2 мм)	0.30	0.24	0.18	0.12	0.06
Супесь, суглинок (средний и тяжелый)	0.35	0.28	0.21	0.14	0.07

Время поглощения почвой нефтепродуктов было определено экспериментально таблица 4.2.2.

Таблица 4.2.2 – Время поглощения почвой нефтепродуктов

Тип почвы	Влажность	Время поглощения Т (мин)	Поглощение в %
Суглинок	Приведена к нормальной влажности	10	40
		20	70
		30	85-90

2. Разлив нефтепродуктов с ликвидацией механическим методом (использование лопат, грейдеров и т.д.);

3. Ликвидация разливов химическим способом (сорбент);

Необходимое количество сорбента для борьбы с разливами нефтепродуктов может быть определено по формулам [112] (4.2.1):

$$G = Q_{\text{пп}} / (Qc/\rho) \quad (4.2)$$

где, $Q_{\text{пп}}$ – объем разлившихся нефтепродуктов (м^3)

Q_c – поглощающая способность сорбента, ($t_{\text{пп}}/t$);

po – плотность нефтепродуктов (t/m^3).

или

$$G = \text{Мост.}/Q_c \text{ или } (\text{Мост.}/po) * F_{sp}/Q_c \quad (4.3)$$

где, Мост. – масса несобранного нефтепродукта;

F_{sp} – площадь загрязненной территории (m^2);

Q_c – поглощающая способность сорбента ($m^3_{\text{пп}}/m^3$ или $t_{\text{пп}}/t$);

po – плотность нефтепродуктов (t/m^3).

Так для сбора объемом 0, 02 m^3 потребуется 0, 0024 t или 2, 4 кг сорбента "Spill-Sorb"

Расчет вреда, причиняемого почвам разливами нефтепродуктов с учетом различных способов ликвидации.

Расчет Z_n проводился по формуле (4.2.3).

$$S = p' d^2/4, m^2 \quad (4.4)$$

Пример расчета.

$$S = 0, 85 * 22.6^2/4 = 108, 53 m^2$$

- Без ликвидации:

$$Z_n = 1.3 * 108, 53 * 5, 6 * 1, 6 * 1, 5 * 1 * 2.45 * 10^{-4} = 0, 464 \text{ (тыс. руб.)}$$

По сводкам ГИБДД в Москве в день происходит от 1000 до 2500 аварий.

Примерно половина происходит с разливом различных видов нефтепродуктов.

Для расчета была взята средняя величина.

- Механический сбор.

$$Z_n = 1, 3 * 1 * 9, 3 * 1, 6 * 1, 5 * 1 * 2, 45 * 10^{-4} = 7, 1 * 10^{-3}$$

- Ликвидация разливов сорбентами.

20 - 100%

$X = 77\% ; x = 15, 4 \text{ л} ; 20 - 15, 4 = 4, 6$;

$$Z_n = 1, 3 * 4, 5 * 5, 6 * 1, 6 * 1, 5 * 1 * 2, 45 * 10^{-4} = 0, 019$$

- Ликвидация разливов композитным сорбентом.

$$Z_n = 1, 3 * 3 * 5, 6 * 1, 6 * 1, 5 * 1 * 2, 45 * 10^{-4} = 0, 012 \text{ тыс. руб.}$$

4.3. Эксплуатационные затраты

1. Без ликвидации: эксплуатационные затраты не рассматриваются.
2. Механический сбор.

При сборе нефтепродуктов и их последующей транспортировке необходимо пользоваться специальным оборудованием. В таблице 4.3.1 перечислено оборудование и способы транспортировки отходов в зависимости от их состояния [110].

Таблица 4.3.1 – Отходы и пути их передачи в процессе операций по ЛРН

Агрегатное состояние отходов	Куда осуществляется сбор	Места временного хранения	Способ транспортировки
Жидкие	Бочки с крышками; автоцистерны	Емкости	Цистернами
Твердые	Переносные контейнеры, емкости, полиэтиленовые мешки, кузова спецтранспорта и т.п.	Специально обустроенные площадки	Специально оборудованным автотранспортом
Пастообразные и/или желеобразные	В контейнеры с крышками, полиэтиленовые мешки		

Таблица 4.3.2 – Типовое оснащение патрульной группы АСФ по [111]

Наименование	Количество	Цена
Лопата штыковая	шт.	1 950
Лопата совковая	шт.	1 1150
Рукавицы брезентовые	пар./чел.	1 25
Сумка санитарная с набором медикаментов	компл.	1 1500
Фонарь искробезопасный	шт.	1 500
Радиостанция	шт.	1 1750
Флажки, сигнальные или предупредительные знаки (плакаты)	шт./чел	10 600
Итого		6475 руб.

На очистку территории от сорбентов, впитавших нефтепродукты, вручную потребуется время (Т_о, час), обратно пропорциональное количеству

привлеченного персонала:

$$T_o = F_{3p}/5n \quad (4.5)$$

F_{3p} – площадь загрязненной территории (м^2);

n – количество рабочих (человек);

5 – норма времени на удаление сорбента (загрязненного грунта) при толщине слоя до 5 см с укладкой в контейнер ($\text{м}^2/\text{час}$) [113].

Персонал (1-3 чел.) способен ликвидировать небольшие разливы объемом до 20 л (трудозатраты ~0.6 чел.-часов)

$$\sum \text{зат.з.н.} = 3n/K\text{час} * K\text{чел.} * T\text{раб.дня} = 1920 \text{ руб.} \quad (4.6)$$

B_r – вывоз грунта: 1 м^3 - без погрузки 200р.

Y – утилизация нефтезагрязненного грунта: 430р за м^3

3 – затраты на оснащение персонала.

$$\sum \text{зат.} = \sum \text{зат.з.н.} + B_r + Y + 3 \times 2 \quad (4.7)$$

Пример расчета.

$$1920 + 4000 + 8600 + 12950 = 27470 \text{ руб.}$$

3. Ликвидация разливов сорбентами. Перечень необходимого оборудования представлен в таблице 4.3.3

$$\sum \text{зат.з.н.} = 3n/K\text{час} * K\text{чел.} * T\text{раб.дня} \quad (4.8)$$

3 – затраты на оснащение персонала.

$$\sum \text{зат.} = \sum \text{зат.з.н.} + 3 \times 2 \quad (4.9)$$

$$\sum \text{зат.} = 47740 \text{ руб.}$$

3. Ликвидация разливов композитным сорбентом. Перечень необходимого оборудования представлен в таблице 4.3.3.

Таблица 4.3.3 – Перечень необходимого оборудования при ликвидации разливов нефтепродуктов химическим способом [114, 115]

Наименование	Количество	Цена
Лопата штыковая	шт.	1 950
Лопата совковая	шт.	1 1150
Рукавицы брезентовые	пар./чел.	2 25
Сумка санитарная с набором медикаментов	компл.	1 1500
Фонарь искробезопасный	шт.	1 500
Радиостанция	шт.	1 1750
Флажки, сигнальные или предупредительные знаки (плакаты)	шт./чел	10 600
Сорбент: Полотно нетканое иглопробивное «Сормат» из полипропиленового (ПР) волокна. 1пог.м – 200р.	шт.	2 400
Отжимное устройство для сорбирующих изделий УМОк (ОМУ) (www.specudm.ru)	шт.	1 37000*
Итого		43900 руб.

Таблица 4.3.4 – Перечень необходимого оборудования при ликвидации разливов нефтепродуктов химическим способом с использованием композитного сорбента.

Наименование	Количество	Цена
Лопата штыковая	шт.	1 950
Лопата совковая	шт.	1 1150
Рукавицы брезентовые	пар./чел.	2 50
Сумка санитарная с набором медикаментов	компл.	1 1500
Фонарь искробезопасный	шт.	1 500
Радиостанция	шт.	1 1750
Флажки, сигнальные или предупредительные знаки (плакаты)	шт./чел	10 600
Композитный сорбент. Размер 40×20 см	шт.	27 6021
Контейнеры для транспортировки сорбента объем – 75л. (шт.	1 12800
Итого		25321 руб.

Затраты на заработную плату рассчитываются по формуле (4.8).

Затраты на оснащение персонала рассчитываются по формуле (4.9).

При этом при расчете эксплуатационных затрат на применения технологии

ликвидации разлива нефтепродуктов учитывали стоимость контейнеров для сбора загрязненного сорбента.

Таблица 4.3.5 – Эксплуатационные затраты при применении различных технологий ликвидации разливов нефтепродуктов

Вещество	Без ликвидации	Механический сбор	Ликвидации разливов сорбентами	Ликвидации разливов композитным сорбентом
Эксплуатационные затраты (тыс.руб.)	-	27, 47	47.74	29, 16

Самые большие эксплуатационные затраты были выявлены при работе с сорбентами.

В качестве опасной ситуации для возникновения разлива нефтепродуктов была выбрана ситуация отказа агрегата автомобиля.

По оценкам специалистов вероятность разлива до 20 л, составляет 1%.

Следовательно:

$$R_i = I \times 1\%. \quad (4.10)$$

Риск оценен по наихудшему сценарию. Поэтому была выбрана максимальная интенсивность согласно отчету государственной компании «Российские автомобильные дороги» за октябрь 2021г (4.3.6).

Таблица 4.3.6 – Интенсивность за октябрь 2021г.

Интенсивность	Понедельник	Вторник	Среда	Четверг	Пятница	Суббота	Воскресенье
Среднесуточная	121 582	122 178	118 698	120 330	120 049	127 526	98 762
R_i	1215, 82	1221, 78	1186, 98	1203, 3	1200, 49	1275, 26	987, 62
Среднее значение	1184, 47						

Результаты оценки вероятного предотвращенного ущерба от использования разных технологий ликвидации разливов нефтепродуктов (без ликвидации, механический сбор, ликвидация разливов сорбентами, ликвидация разливов композитным сорбентом) представлены в таблице 4.3.7.

Таблица 4.3.7 – Результаты оценки вероятного предотвращенного ущерба

Наименование показателей	Вариант очистки			
	1	2	3	4
Вред, наносимый почвам	724	26	32	19
Эксплуатационные затраты	–	34	56	38
Суммарные затраты	724	60	87	57
Ущерб (Y_e) тыс. руб./мес.	927	77	111	73
Ущерб (Y_e) тыс. руб./год	11121	922	1336	876

• Без ликвидации;
 • Механический сбор;
 • Ликвидация разливов сорбентами;
 • Ликвидация разливов композитным сорбентом.

Выводы:

- Все рассмотренные технологии ликвидации наносят вред окружающей среде.
- Наиболее щадящая технология очистки нефтезагрязненных грунтов – применение сорбентов.
- Наименьший эколого-экономический риск показал вариант ликвидации разливов нефтепродуктов с применением композитного сорбента.

Согласно лабораторным и полевым исследованиям композитный сорбент, полученный при утилизации ПС, обладает достаточно высокой сорбционной ёмкостью по отношению к нефтепродуктам. Такой результат достигается благодаря подобранному составу и хорошим адгезионным свойствам. К тому же, производство сорбента позволяет использовать ПС (отход потребления) и сокращает объём упаковочной продукции вышедшей из эксплуатации. Также, один из компонентов композитного сорбента вермикулит можно использовать три цикла производства композитного сорбента, что приводит к снижению себестоимости сорбента и позволяет экономить минеральный наполнитель [116 - 118].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение разработанной методики позволило:

- Эффективно утилизировать полимерный отход ПС с дальнейшим применением в качестве композитного сорбента для сбора разливов нефтепродуктов.
- Определить, что применение композитного сорбента позволяет увеличить эффективность сбора разливов нефтепродуктов в среднем на 39 %, по сравнению с существующими способами сбора нефтепродуктов с твердой поверхности и способствует созданию условий для улучшения состояния окружающей среды экономически рациональными способами.
- Провести оценку эффективности предлагаемых технических решений по вероятному предотвращенному ущербу при применении технологии утилизации полимерного отхода ПС.

Итак, разработанный способ снижения негативного воздействия ППС на окружающую среду позволяет в кратчайшие сроки ликвидировать разлив нефтепродуктов, что сократит ущерб для всех компонентов окружающей среды. В отличие от известных способов ликвидации нефтепродуктов, данный способ основан на использовании композитного сорбента оптимального состава, полученного при утилизации полимерных отходов, что позволяет снизить ущерб от накопления полимерных отходов, учитывая ядовитые вещества, выделяющиеся при низкотемпературном горении отходов.

В дальнейшем планируется продолжение исследований в направлении увеличения площади ликвидации загрязнения при использовании полученного сорбента. Так же предполагается рассмотреть применение в качестве компонентов сорбента не только термопластичные полимеры, но и другие классы полимеров.

ВЫВОДЫ

- Разработан способ утилизации ПС с получением композитного сорбента для сбора разливов нефтепродуктов с твердой поверхности.
- Доказана эффективность полученного сорбента по сорбционной емкости, которая превосходит самый близкий по свойствам сорбент подобного сегмента на 9 %.
- Экологическая безопасность композитного сорбента подтверждена термогравиметрическим методом и тестом на фитотоксичность.
- Оценка ущерба, наносимого населению и окружающей среде при применении разработанного способа ликвидации разливов нефтепродуктов показала, что использование разработанного композитного сорбента снизило в среднем ущерб на 34%, по сравнению способом ликвидации разливов нефтепродуктов с помощью сорбентов, что составляет 460 тыс. руб./год.

Список сокращений и условных обозначений

АЗС – автозаправочная станция;

Вг – вывоз грунта, тыс. руб.;

З – затраты на оснащение персонала, тыс. руб.;

Зп – заработка плата одного сотрудника, руб.;

Квз – коэффициент пересчета в зависимости от периода времени по восстановлению загрязненных земель;

Кг – коэффициент пересчета в зависимости от глубины загрязнения земель;

Кз – коэффициент пересчета в зависимости от степени загрязнения земель;

Кп – количество персонала, чел.;

Кр – кол-во рабочих часов в месяц, час;

Кэз – коэффициент экологической ситуации и экологической значимости территории рассматриваемого экономического района;

Н – нефть;

н/д – нет данных;

Нбз – норматив стоимости земель, млн. руб./га;

НП – нефтепродукты;

ОП10 – оксиэтилированный алкилфенол;

ПАВ – поверхностно активные вещества;

ПДК – предельно допустимая концентрация;

ПДК м.р. – максимально-разовая предельно допустимая концентрация;

ПДК с.с. – среднесуточная предельно допустимая концентрация;

ПС – вспененный полистирол;

ПСс – пенополистирол сшитый;

С – размер платы, тыс. руб.;

Т – тариф на электроэнергию: стоимость 1кВт;

ТГА – термогравиметрический анализ;

ТКО/ТБО – твердые коммунальные отходы/твердые бытовые отходы;

У – утилизация нефтезагрязненного грунта, руб./т;

ЦА – цетиламин;

$F_{зр}$ – площадь загрязненной территории, м^2 ;

n – количество рабочих, чел.;

p_0 – плотность нефтепродуктов, $\text{т}/\text{м}^3$;

Q_c – поглощающая способность сорбента, $\text{тнув}/\text{т}$;

$Q_{ув}$ – объем разлившихся нефтепродуктов, м^3 ;

R_i – вероятность возникновения опасного события;

S – площадь помещения, м^2 ;

S_3 – площадь загрязненных земель, м^2 ;

$T_{р.}$ – время рабочего дня, ч;

$T_{раб.дня}$ – время рабочего дня, ч;

W_m – мощность смесителя, kВт ;

$W_{осв}$ – мощность освещения $\text{kВт}/\text{ч}$;

W_t – мощность тяги, kВт ;

$Z_{п.}$ – величина вреда, наносимого почвенным ресурсам при повреждении емкостей содержащих нефтепродукты;

$\sum \text{зат.з.п.}$ – суммарные затраты на оплату сотрудников $\text{руб.}/\text{день}$;

$\sum \text{тех.зат.}$ – суммарные технические затраты, руб.

Список литературы

1. Федоров А. Г., Рогачев В. В. Отдельные аспекты решения проблемы утилизации твердых коммунальных отходов в современных условиях: международная и российская практика // Актуальные проблемы современности: наука и общество. 2019. №2. С. 13-17
2. Родионов А. И. Технологические процессы экологической безопасности (основы энвайронменталистики) / А. И. Родионов, В. Н. Клужин, В. Г. Систер. – 4-е изд., перераб. и доп. – Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2000. – 800 с. – ISBN 5-89552-248-3.
3. Эволюция утилизации // Сетевое издание Ведомости (Vedomosti). Экономика. – 2021, 21 января. – URL: https://www.vedomosti.ru/info/reprint_rules (дата обращения: 21.09.2023).
4. Отчет Greenpeace за 2020 г. – URL: <https://greenpeace.ru/blogs/2019/10/03/plastikovye-butylnki-i-okurki-chem-zagrjazneny-berega-cennyyh-prirodnyh-territorij-rossii/> (дата обращения: 21.09.2023).
5. Reusable solutions: How governments can help stop single-use plastic pollution. – URL: reusable_solution_ru_web.pdf (дата обращения: 23.09.2023).
6. Жагфаров Ф.Г., Григорьева Н.А., Краюшкин Ф.А. Современные стоимость производства полистирола, тенденции развития рынка и технологии производства полистирола // НефтеГазоХимия. 2023 № 1 С. 27–32.
7. Информация о результатах анализа состояния и развития отрасли производства полимерной продукции государств-членов ЕАЭС. – URL: http://www.eurasiancommission.org/ru/act/prom_i_agroprom/dep_prom/ SiteAssets/Forms/DispForm.aspx?ID=139 (дата обращения: 03.04.2017).
8. Ершова О.В. Исследование физико-механических свойств биоразлагаемых и синтетических полимеров / О. В. Ершова, К. В. Багреева, Д. В. Волкова, В. Ю. Кожокарь // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: Тезисы докладов 79-й международной научно-технической

- конференции, Магнитогорск, 19–23 апреля 2021 года. Том 2. – Магнитогорск: Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, 2021. – С. 48.
9. Ершова О.В. Сравнительный анализ физико-механических свойств биоразлагаемых и синтетических полимеров / О. В. Ершова, Н. Л. Медяник, О. А. Мишурина [и др.] // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2021. – Т. 19, № 4. – С. 56-63. – DOI 10.18503/1995-2732-2021-19-4-56-63.
10. Рынок крупнотоннажных полимеров // Обзор ключевых отраслей и рынков. – URL: <https://docs.yandex.ru/docs/view?tm=1701434058&tld=ru&lang=ru&name=Рынок%20крупнотоннажных%20полимеров-2020.pdf&text=статастистика%20мирового%20производства%20полистирола%20в%20мире%20на%202020> (дата обращения: 13.10.2022).
11. Epsrussia.ru. Официальный сайт Ассоциации производителей пенополистирола. Свойства пенополистирола. – URL: <https://epsrussia.ru/penopolistirov/svojstva.php> (дата обращения: 11.10.2022).
12. Точное литье. Технология, оборудование, экология // Оборудование Разработки Технологии. – № 7–9 (91–93). –2014. – с. 44. – URL: <http://www.obo-rt.ru/arhiv/7-9-2014.pdf> (дата обращения: 11.08.2023).
13. ОСТ 301-05-202-92Е «Полистирол вспенивающийся. Технические условия». Приложение 3 // Журнал «Охрана труда». – URL: https://ohranatruda.ru/ot_biblio/norma/245058/ (дата обращения: 11.10.2022).
14. Пенополистирол. Теплое дыхание вашего дома // Брошюра. – с. 5. – Официальный сайт Альфапор. – URL: https://alphapor.ru/broshuri/alfapor_a5_min.pdf (дата обращения: 11.10.2022).
15. UNEP C. Stockholm convention on persistent organic pollutants (POPs) // UNEP Chemicals, Geneva. – 2001 (это конвенция Lallas, Peter. (2001). The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. The American Journal of International Law. 95. 692. 10.2307/2668517.).
16. UNEP, Guidance for the Inventory of commercial Pentabromodiphenyl ether (c-

PentaBDE), commercial Octabromodiphenyl ether (c-OctaBDE) and Hexabromobiphenyls (HBB) under the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants; Draft. UNEP/POPS/COP.7/INF/27 (2015) (UNEP/CHW.14/7/Add.3/Rev.1).

17. Пономарева В.Т. Использование пластмассовых отходов за рубежом / В.Т. Пономарева, Н.Н. Лихачева, З.А. Ткачик // Пластические массы. – 2002. – № 5. – С. 44-48.
18. Лобачев Г. К. Вторичные ресурсы: проблемы, перспективы, технология, экономика: учеб. пособие / Г. К. Лобачев, В. Ф. Желтобрюхов. – Волгоград: Наука, 1999. – 180 с.
19. Вторичное использование полимерных материалов / Под ред. Е. Г. Любешкиной. – Москва: Химия, 1985. – 192 с.
20. Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки / А. Я. Малкин, С. А. Вольфсон, В. Н. Кулезнев, Г. Н. Файдель. – Москва: Химия, 1975. – 288 с.
21. Рахимов М.А., Рахимова Г.М., Иманов Е.М. Проблемы утилизации полимерных отходов // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 8-2. – С. 331-334
22. Hopewell J. Plastics recycling: challenges and opportunities / J. Hopewell, R. Dvorak, E. Kosinor // Philosophical Transactions B. – 2009. – Vol. 364 – P. 2115-2126. – DOI 10.1098/rstb.2008.0311.
23. Al-Salem S. M. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): a review / S. M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens // Waste Manage. – 2009. – Vol. 29 (10). – pp. 2625-2643. – DOI 10.1016/j.wasman.2009.06.004.
24. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW) / S. M. Al-Salem, A. Antelava, A. Constantinou, G. Manos, A. Dutta // J Environ Manage. – 2017. – Vol. 197. – P. 177-198. – DOI 10.1016/j.jenvman.2017.03.084.
25. Energy recovery from pyrolysis of plastic waste: study on non-recycled plastics (NRP) data as the real measure of plastic waste / S.D. Anuar Sharuddin, F.

- Abnisa, W.M.A. Wan Daud, M.K. Aroua // Energy Conversion and Management. – 2017. – Vol. 148. – P. 925-934. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0196890417305915> (11.08.2023).
26. Патент № 9003 В Україна, МПК C 08 j3/02, C 08 F 12/00, B 22 C1/16. Застосування живичного скіпидару як розчинника для відходів пінополістиролу: опубл. 15.09.2005 / Шинський О. Й., Терліковський Є. В., Стрюченко А. О. [та ін.]. – Бюл. № 9.
27. Патент № 102624 Україна, МПК5 B 22 C 1/16, B 22 C 1/20, B 22 C 1/10 (2006.01). Суміш для виготовлення ливарних форм і стрижнів: № a201104353: заявл. 14.02.2012: опубл. 25.07.2013 / Дан Л. О., Трофімова Л. О., Шевченко С. В. [та інш.]; заявитель и патентообладатель ДВНЗ «ПДТУ». – Бюл. № 14.
28. Патент № 82838 UA, МПК C08J 11/04. Спосіб одержання полімерного композиційного матеріалу: опубл. 12.08.2013 / Шинський О. Й., Стрюченко А. А., Дорошенко В. С., Шинський І. О., Русаков П. В. – Бюл. № 15.
29. Чеснокова Т. А. Утилизация отходов полимеров в низкотемпературной неравновесной плазме: Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд.хим.наук:: 11.00.11 / Т.А. Чеснокова ; Ивановский гос. химико-технологич. ун-т. – Иваново, 1998. – 16 с.
30. Патент № 82856 UA, МПК B44D7/00. Полістирольний картинний лак для живопису: опубл. 27.08.2013 / Шинський О. Й., Стрюченко А. А. [та ін.]. – Бюл. № 16.
31. UNEP, Guidance on best available techniques and best environmental practices for the recycling and disposal of articles containing polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) listed under the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants; Draft January 2012; UNEP/POPS/COP.7/INF/22 2015
32. Ravve A. Principles of polymer chemistry: textbook / A. Ravve. – third edition. – 2012. – ISBN: 978-1-4614-2211-2. – DOI 10.1007/978-1-4614-2212-9.
33. Sunlight Converts Polystyrene to Carbon Dioxide and Dissolved Organic Carbon / Collin P. Ward, Cassia J. Armstrong, Anna N. Walsh, Julia H. Jackson,

Christopher M. Reddy Environmental // Science & Technology Letters. – 2019. – № 10. – DOI 10.21/acs.estlett.9b00532.

34. Yang J., Yang Y., Wu W.M., Zhao J., Jiang L. Evidence of Polyethylene Biodegradation by Bacterial Strains from the Guts of Plastic-Eating Waxworms // Environmental Science & Technology: journal – American Chemical Society. – 2014. Vol. 48, №. 23. – P. 13776 – 13784.
35. Lithner Delilah. Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition / Delilah Lithner, Ake Larsson, Göran Dave // Science of The Total Environment. – 2011. – Vol. 409 (18). – P. 3309-3324. – DOI 10.1016/j.scitotenv.2011.04.038.
36. Gregory M.R. Plastics in the environment / M.R. Gregory; Ed. A.L. Andrady // Plastics and the Environment. – New Jersey: John Wiley & Sons, 2003. – P. 379-401. – DOI 10.1002/0471721557.ch10.
37. Chiellini Emo Biodegradable Polymers and Plastics / Emo Chiellini, Roberto Solaro. – New York, 2003. – P. 33-46. – ISBN: 978-1-4613-4854-2. – DOI 10.1007/978-1-4419-9240-6.
38. Ravve A. Principles of Polymer Chemistry / A. Ravve. – New York: Springer New York, NY, 2013. – 496 c.
39. Migration of chemical compounds from packaging polymers during microwave, conventional heat treatment, and storage / K. Bhunia, S.S. Sablani, J. Tang, B. Rasco // Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. – 2013. – Vol. 12 (5). – P. 523-545. – DOI 10.1111/1541-4337.12028.
40. Expanded polystyrene (EPS) buoy as a possible source of hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the marine environment / S. Hong, Mi Jang, Manviri Rani, et al. // Organohalogen Compd. –2013. – № 75. – P. 882-885.
41. Kim Y. J. Leaching characteristics of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) from flame-retardant plastics / Y. J. Kim, M. Osako, S. Sakai // Chemosphere. – 2006. – Vol. 65, №. 3. – P. 506-513. – DOI 10.1016/j.chemosphere.2006.01.019.

42. Role of Residual Monomers in the Manifestation of (Cyto) toxicity by Polystyrene Microplastic Model Particles / Y. Zhang, T. Paul, J. Brehm, et al. // Environmental Science and Technology. – 2023. – Vol. 57 (27). – P. 9925-9933. – DOI 10.1021/acs.est.3c01134.
43. Кабанов В. А. Энциклопедия полимеров. В 3 т. Т. 3. Полиоксадиазолы-Я / Под ред. В. А. Кабанов. – Москва: Советская Энциклопедия, 1977. – 535 с.
44. Arvanitoyannis I. S. Migration of substances from food packaging materials to foods / I. S. Arvanitoyannis, L. Bosnea // Critical reviews in food science and nutrition. – 2004. – Vol. 44, №. 2. – P. 63-76. – DOI 10.1080/10408690490424621.
45. Ahmad Maqbool. Leaching of styrene and other aromatic compounds in drinking water from PS bottles / Maqbool Ahmad, Ahmad S. Bajahlan // Journal of Environmental Sciences. – 2007. – Vol. 19, № 4. – P. 421-426. – DOI:10.1016/S1001-0742 (07)60070-9.
46. Tawfik M. S. Polystyrene cups and containers: styrene migration / M. S. Tawfik, A. Huyghebaert // Food Additives & Contaminants. – 1998. – Vol. 15, № 5. – P. 592-599. – DOI 10.1080/02652039809374686.
47. Paraskevopoulou D. Migration of styrene from plastic packaging based on polystyrene into food simulants / D. Paraskevopoulou, D. S. Achilias, A. Paraskevopoulou // Polymer International. – 2012. – Vol. 61, №. 1. – P. 141-148. – DOI 10.1002/pi.3161.
48. Khaksar M. R. Determination of migration monomer styrene from GPPS (general purpose polystyrene) and HIPS (high impact polystyrene) cups to hot drinks / M. R. Khaksar, M. Ghazi-Khansari // Toxicology Mechanisms and Methods. – 2009. – Vol. 19, №. 3. – P. 257-261. – DOI 10.1080/15376510802510299.
49. Sablani S. S. Food packaging interaction / S. S. Sablani, M. S. Rahman // Handbook of food preservation. – CRC Press, 2007. – P. 957-974.
50. Обзор рынка крупнотоннажных полимеров за 2020 г. – URL: <https://docs.yandex.ru/docs/viewtm=1701434058&tld=ru&lang=ru&name=Рынок%20крупнотоннажных%20полимеров-2020.pdf&text=статистика>

%20мирового%20производства%20полистирола%20в%20мире%20на
 %202020&url (дата обращения: 11.11.2023)

51. Якуцени С.П. Основные объекты воздействия потенциально токсических элементов углеводородов на окружающую среду / Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2020. – № 6 (297). – С 47 – 54.
52. Жуков Н. С. Анализ применения сорбентов при аварийных разливах нефти (на примере месторождения х О. Сахалин) Вестник науки и образования 2020 № 13 (91). Часть 1. с 69 – 73
53. Третьяков, А. Н. Воздействие на окружающую среду продуктов нефтегазодобывающей отрасли / А. Н. Третьяков, Е. В. Перегудина, С. В. Азарова. // Молодой ученый. – 2015. – № 11 (91). – С. 560-562. – URL: <https://moluch.ru/archive/91/19247/> (дата обращения: 16.12.2023).
54. Демельханов М.Д., Оказова З.П., Чупанова И.М. Экологические последствия разливов нефти // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 12. – С. 91 – 94;
55. Задериголова М.М., Фрадкин С.В., Якушев Д.Е., Калинин В.А., Смоляков С.С. К вопросу об идентификации экологического ущерба от нефтезагрязнений / Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе Ноябрь 2020 г. №6 (297), – С. 17 – 21
56. Давыдова С. Л. Нефть и нефтепродукты в окружающей среде: учеб. пособие / С. Л. Давыдова, В. И. Тагасов. – Москва: Изд-во Рос. ун-та дружбы народов, 2004. – 163 с. – ISBN 5-209-01488-6.
57. Оруджев Р. А. Особенности токсического действия углеводородов нефти на организм человека / Р. А. Оруджев, Р. Э. Джафарова // Вестник Витебского государственного медицинского университета. – 2017. – Т. 16, № 4. – С. 8 – 15. – DOI 10.22263/2312-4156.2017.4.8.
58. Malyshkina E. S. Classification of sorbents used in waste water treatment technologies from petroleum products. / E. S. Malyshkina // Urban planning and architectur. –2020. – Vol. 10, № 3. – P. 26-34. – DOI 10.17673/Vestnik.2020.03.
59. Щемелинина Т.Н., Котова О.Б., Анчугова Е.М. Цеолитовое и глинистое

- сырье: экспериментальное моделирование биогеосорбентов / Т. Н. Щемелинина, О. Б. Котова, Е. М. Анчугова, Д. А. Шушков, Г. В. Игнатьев // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. – 2018. – № 9. – С. 50-57.
60. Калинина Е. В. Модификация шламов содового производства для получения нефтяных сорбентов / Е. В. Калинина, И. С. Глушанкова, Л. В. Рудакова // Теоретическая и прикладная экология. – 2018. – № 2. – С. 79-86. – DOI 10.25750/1995-4301-2018-2-079-086.
61. Карманова Е. Н. Получение модифицированных сорбентов на основе отходов содового производства для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на твердых покрытиях / Е. Н. Карманова, Е. В. Калинина, В. Н. Коротаев // Модернизация и научные исследования в транспортном комплексе. – 2018. – Т. 1. – С. 70 – 73.
62. Тимофеев А. Е. Методы модификации формованных сорбционных материалов на основе торфа / А. Е. Тимофеев, О. С. Мисников // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2009. – №5. – с. 112-120.
63. Мелкозеров В. М. Аспекты применения полифункциональных полимерных сорбентов для ликвидации техногенных загрязнений водных акваторий и почв в условиях Арктики / В. М. Мелкозеров // The Newman in Foreign Policy. – 2023. – Т. 1, №70 (114). – С. 20 – 24.
64. Шайхиев И. Г. Очистка водных сред от нефти и масел отходом птицеводства – гусиным пухом / И. Г. Шайхиев, А. Н. Шмоткина, З. Т. Санатуллова // Вестник Технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 14. – С. 180-184.
65. Кондаленко О. А. Отходы от переработки сельскохозяйственных культур в качестве сорбентов для удаления нефтяных пленок с поверхности воды / О. А. Кондаленко, И. Г. Шайхиев, С. М. Трушков // Экспозиция Нефть Газ. – 2010. – № 5 (11). – С. 46 – 50.
66. Джусупкалиева Р. И. Исследования сорбентов, используемых для очистки нефтезагрязненных территорий / Р. И. Джусупкалиева, А. У. Таубаева // Технические науки в России и за рубежом: Материалы VII Международной научной конференции, Москва, 20-23 ноября 2017 года. – Москва:

- Издательский дом "Буки-Веди", 2017. – С. 182-184. – URL: <https://moluch.ru/conf/tech/archive/286/12431/> (дата обращения: 04.12.2023).
- 67.Фокина Н.. Исследования очистки почвы от нефти с использованием сорбентов различной модификации в условиях лабораторного опыта / Н. Фокина, В. Мязин, Т. Кубкина // Экологические проблемы северных регионов и пути их решения: Материалы V Всероссийской научной конференции с международным участием: в 3 частях, Апатиты, 23–27 июня 2014 года. Том Часть 2. – Апатиты: Кольский научный центр РАН, 2014. – С. 264.
- 68.Лозинская, Е. Ф. Влияние степени дисперсности торфа на его сорбционные свойства / Е. Ф. Лозинская, Д. А. Чаплыгин. — Текст: непосредственный // Молодой ученый. – 2014. – № 14 (73). – С. 31 – 33.
- 69.Цомбуева Б. В. Применение природных материалов в качестве сорбентов для очистки почв от нефтяного загрязнения / Б. В. Цомбуева // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6. – С. 1800.
- 70.Технологии производства волокнистых материалов из полипропилена и перспективы их применения в качестве нефтесорбентов / А. А. Руденко, В. П. Дорожкин, Д. В. Ярыгин [и др.] // Молодой ученый. – 2017. – № 2-1 (136). – С. 32-37. – URL: <https://moluch.ru/archive/136/39063/> (дата обращения: 05.12.2023).
- 71.Чикина Н. С. Ликвидация разливов нефти и нефтепродуктов с использованием сорбента на основе пенополиуретана и отходов зерновых культур: дис. канд. техн. наук: 03.00.16 / Чикина Наталья Сергеевна; Казань. гос. технол. ун-т. – Казань, 2010. – 163 с.
- 72.Сорбент нефтепродуктов с биоразложением Spill-Sorb. – URL: <https://terra-ecology.ru/katalog-produkci/sorbents/absorbenty-nefteproduktov/sorbent-2-2/> (дата обращения: 01.02.2023).
- 73.Туймазинская текстильная фабрика ОАО. – URL: <https://tuymazy.cataloxy.ru/board.htm?products=1> (дата обращения: 01.02.2023).

- 74.Патент № 2471041 С2 Российская Федерация, МПК E02B 15/04, C02F 1/28, C09K 3/32. способ очистки поверхностей от нефти и нефтепродуктов: № 2011108189/05: заявл. 02.03.2011: опубл. 27.12.2012 / В. В. Бодров, Р. М. Багаутдинов, И. Н. Ковалев.
- 75.Байбурдов Т. А. Полимерные сорбенты для сбора нефтепродуктов с поверхности водоемов: обзор русскоязычной литературы за 2000-2017 гг. (часть 3) / Т. А. Байбурдов, А. Б. Шиповская // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. – 2018. – Т. 18, № 3. – С. 285 – 298. – DOI 10.18500/1816-9775-2018-18-3-285-298.
- 76.Кахраманов Н. Т. Сорбционные особенности пенополимерных сорбентов на основе смеси полиамида, полиуретана и АбС-сополимера / Н. Т. Кахраманов, Р. Ш. г. Гаджиева // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2014. – № 1. – С. 47-53.
- 77.Чикина Н.С., Мухамедшин А.В., Анкудинова А.В. Снижение экологической нагрузки от разливов нефти и нефтепродуктов с помощью сорбента на основе пенополиуретана и отходов зерновых культур / Н. С. Чикина, А. В. Мухамедшин, А. В. Анкудинова [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – № 6. – С. 184-192.
- 78.Ликвидация последствий ЧС (Н) на АЗС. – URL: https://www.sinref.ru/000_uchebniki/0000AZS/010_plan_AZS_zinre/006.htm (дата обращения: 05.10.2023).
- 79.Жуков Н. С. Анализ применения сорбентов при аварийных разливах нефти (на примере месторождения х О. Сахалин) / Н. С. Жуков // Вестник науки и образования. – 2020. – № 13 – 1 (91). – С. 69 – 72.
- 80.Букатин А. С. Ликвидация последствий разлива нефтепродуктов // Наука через призму времени. – 2022. – №12 (57).
- 81.Кабанов В. А. Энциклопедия полимеров. В 3 т. Том 2 Л-Полинозные волокна / Под ред. В.А. Кабанова. – Москва: Советская энциклопедия, 1974. – 516 с.
- 82.Пособие по физико-механическим характеристикам строительных

- пенопластов и сотопластов / [Разраб. д-р техн. наук И. Г. Романенков, канд. техн. наук К. В. Панферов, А. А. Артюшина и др.] ; Центр. науч.-исслед. ин-т строит. конструкций им. В.А. Кучеренко. – Москва: Стройиздат, 1977. – 79 с.
83. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров / Н. Грасси ; пер. с англ. А. Н. Праведникова. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1959. – 252 с.
84. Каргин В.А. Энциклопедия полимеров. В 3 т. Том 1. (А-К) / Под ред. В.А. Каргина. – Москва: Советская энциклопедия, 1972. – 609 с.
85. Тагер А. А. Физико-химия полимеров: учебное пособие / А. А. Тагер. – Москва: Химия, 1968. – 536 с.
86. Старение и стабилизация полимеров. Физика и химия полимеров: Электронный учебник. – URL: http://softacademy.lnpu.edu.ua/Programs/fizika_polimerov/Theme 2/Section 7.htm (дата обращения: 23.11.2023).
87. Зуев В. В. Физика и химия полимеров: Учебное пособие / В. В. Зуев, М. В. Успенская, А. О. Олехнович. – Санкт-Петербург: Университет ИТМО, 2010. – 47 с.
88. Мельникова М. А. Полимерные материалы: свойства, практическое применение: Учебное пособие / М. А. Мельникова. – Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2013. – 86 с.
89. Протокол результатов термоаналитических испытаний материала пенополистирольных плит марки ПСБС-25 производства ООО «ФТТ-Пластик» из сырья марки KE 262M фирмы «BASF», отобранного из предназначенного для огневых испытаний образца фасадной системы «THERMOMAX-E» / ФГУ ВНИИПО МЧС России. – ПРОТОКОЛ № 22 результатов термоаналитических испытаний образца материала Плита пенополистирольная ПСБ-С марки 25 F от 14 октября 2003 г. – URL: <https://textarchive.ru/c-1809792-p8.html> (дата обращения: 11.10.2023).
90. Гуюмджян П. П. О пожароопасности полистирольных пенопластов строительного назначения / П. П. Гуюмджян, С. В. Коканин, А. А. Пискунов

- // Пожаровзрывобезопасность. – 2011. – Т. 20, № 8. – С. 4-8.
91. Корольченко, Д. А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справочник: в 2-х частях / Д. А. Корольченко, А. Я. Корольченко. – 2-е издание, переработанное и дополненное. – Москва: ООО "Издательство "Пожнаука", 2004. – 713 с. – ISBN 5-901283-02-3.
92. Рекомендации ФГУ ВНИИПО МЧС России «Средства пожарной автоматики. Область применения. Выбор типа». Линейная скорость распространения пламени по поверхности материалов. Таблица 1. – URL: <http://www.pogaranet.ru/asp/qa.aspx?noparma=ziwk&Gid=422&Mode=document> (дата обращения: 21.10.2023).
93. Демехин Н. В. Пожарная опасность теплоизоляционных материалов / Н. В. Демехин // Стройпрофиль. – 2011. – № 3 (89). – URL: <http://www.spf.ccr.ru, www.stroy-press.ru> (дата обращения: 10.10.2023).
94. Борзунов В. М. Геолого-промышленная оценка месторождений нерудного минерального сырья / В. М. Борзунов. – Москва: Недра, 1965. – 272 с.
95. Большая советская энциклопедия: [в 30-ти томах] / главный редактор А. М. Прохоров. – 3-е издание. – Москва: Советская энциклопедия, 1969 – 1978.
96. Промышленные хлорорганические продукты: Справочник / Л.А. Ошин, Ю.А. Трегер, Г.В. Моцареви др. ; Под ред. Л.А. Ошина. – Москва: Химия, 1978. – 654 с.
97. Ацетон, формула, свойства, реакции. – URL: <https://www.geeksforgeeks.org/acetone/> (дата обращения: 16.12.2023).
98. ООО "АКВАХИМ": каталог. – URL: <https://himrus.ru/katalog/tekhnicheskaya-himiya/smachivatel/10-gost> (дата обращения: 16.12.2023).
99. Cetylamin. – URL: <https://www.chembk.com/en/chem/Cetylamin> (дата обращения: 16.12.2023).
100. Маммадли Р. Ш. Метод определения степени деградации отработанного моторного масла / Р. Ш. Маммадли // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2020. – № 1. – С. 69 – 79. – DOI

10.15593/2224-9400/2020.1.06.

- 101.Razumova I. Yu. Study changes of properties composite sorbents for sorption of oil products on addition the surfactants «European Conference on Innovations in Technical and Natural Sciences». Proceedings of the 1st International scientific conference (February 17,2014). «East West» Association for Advanced Studies and Higher EducationGmbH. Vienna. 2014 –P. 189
- 102.Isaeva I. Yu, Valuev N. P., Yudanov P. M., Mashintsov, E. A. Model of compound absorbent of increased capacity basing on polymer wastes for elimination of oil spills // Proceedings of the Tula states university-sciences of eart - 2019. - Vol. 4. - P. 24 –32
- 103.Разумова И.Ю. Исследование свойств композитных сорбентов для сбора нефтепродуктов // Фундаментальные и прикладные аспекты новых высокоэффективных материалов: всероссийская научная Интернет-конференция с международным участием, Казань, 29 октября 2013 года: материалы конференции / Сервис виртуальных конференций Pax Grid; [сост.: ИП Синяев Д. Н.]. – Казань : Синяев Д. Н., 2013. – 210 с.
- 104.Ситникова В. Е. Методы термического анализа. Практикум / В.Е. Ситникова, А.А. Пономарева, М.В. Успенская. – СПб: Университет ИТМО, 2021. – 152 с
- 105.Липин В. А., Горкина Т. Е. Теоретические и экспериментальные методы исследования в химии полимеров: учеб. Пособие / В. А. Липин, Т. Е. Горкина. – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2021 – 69 с.
- 106.Письмо Минприроды России от 27.12.1993 N 04-25/61-5678 <О порядке определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами.https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_5189/f64b02c54bf48ee1680040ce0cf98d7b041d97ad/
- 107.Временная методика определения предотвращенного экологического ущерба: утв. Госкомэкологией РФ 09.03.1999.
- 108.Об утверждении Правил организации мероприятий по предупреждению и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на территории Российской

Федерации, за исключением внутренних морских вод Российской Федерации и территориального моря Российской Федерации, а также о признании утратившими силу некоторых актов Правительства Российской Федерации: Постановление Правительства РФ № 2451 от 31.12.2020 г.

109.РД "51-1-96" // Официальный интернет-портал правовой информации. – URL: ([#:~:text=%22Рд%2051-1-96.%20Инструкция%20по%20охране,России%2025.01.96%2C%20Минприроды%20России%2010.08.96">https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_256301](https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_256301) #:~:text=%22Рд%2051-1-96.%20Инструкция%20по%20охране,России%2025.01.96%2C%20Минприроды%20России%2010.08.96

дату обращения: 02.02.2024).

110.План локализации и ликвидации разливов нефтепродуктов на АЗС (ПЛАРН). – URL: <https://www.bibliofond.ru/view.aspx?id=26262> (дата обращения: 12.11.2023).

111.Методика определения ущерба окружающей природной среде при авариях на магистральных нефтепроводах: от 1 ноября 1995 года.

112.РД "153-39.2-080-01:18.8-18.9" // Официальный интернет-портал правовой информации. – URL: (<https://docs.cntd.ru/document/1200026364> дату обращения: 13.11.2023).

113.РД "153-39.4-074-01" // Официальный интернет-портал правовой информации. – URL: (<https://gostinform.ru/proektirovanie-i-stroitelstvo-obektov-neftyanoj-i-gazovoj-promyshlennosti/rd-153-39-4-074-01-obj53489.html#:~:text=Обозначение%3A%20РД%20153-39.4-074-01.%20Название%20русское%3A,пр.%20Октября%2C%20144%2F3%20мнпф%20%22Санрето%22и> указать дату обращения 02.02.2024).

114.РД "153-39.4-073-01" // Официальный интернет-портал правовой информации. – URL: (<https://hseblog.ru/kb/document/590#:~:text=Приказом%20Минэнерго%20России%20от%2006.06.2001,независимо%20от%20формы%20их%20собственности> и указать дату обращения 02.02.2024).

115.РД "153-39.4P-125-02" // Официальный интернет-портал правовой информации. – URL: (

<https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293836/4293836517.htm> дата обращения: 02.02.2024).

116. Isaeva I., Odinokova I., Ostaeva G., Eliseeva E. Combustion Products of Polymer Waste as a Source of Environmental Pollution // Polymer Science, Series D. – 2023. – Vol. 16. – P. 627 – 630.
117. Исаева И. Ю., Однокова И. В., Остаева Г. Ю. Реализация способа утилизации отходов термопластичных полимеров // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2025. Вып. 2 (154). С. 181 – 187.
118. Исаева И.Ю., Однокова И.В., Остаева Г.Ю. Способ утилизации отходов термопластичных полимеров // Современные проблемы региональной экологии: сборник научных трудов II Всероссийской научно-практической конференции с международным участием 27-29 марта 2025 года / Под ред. проф. Н.Г. Кутлина. – Бирск: Бирский филиал УУНиТ, 2025. – 411 с.

Приложение 1 Акт об использовании результатов научных исследований диссертационной работ для НПП «АРЕАЛ»



Общество с ограниченной ответственностью
НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ «АРЕАЛ»
ИНН 0277915495 КПП 027701001 ОГРН 1160280113245
адрес: 450005, РФ, РБ, г. Уфа, ул. 50 лет Октября, д. 9.
тел.: 8 800 555 90 57, эл. почта: office@arealnpp.ru,
официальный сайт: www.arealnpp.ru

АКТ
об использовании результатов научных исследований диссертационной работы
Исаевой И.Ю.

Настоящий акт составлен о том, что результаты диссертационного исследования выполненные в рамках развития концепции повышения безопасности населения и окружающей среды Исаевой И.Ю. использованы при разработке регламента по утилизации нефтезагрязненных грунтов.

Указанный регламент опубликован на официальном сайте www.arealnpp.ru

Директор ООО НПП «АРЕАЛ»

Разумов В.Ю.



Приложение 2 Акт об использовании результатов научных исследований диссертационной работы для ООО «ТЭК Салават»

ООО «ТЭК Салават»
 п/с 40702810400120000003, в банке ФИЛИАЛ ПАО "БАНК УРАЛСИБ" В Г.УФА ,
 БИК 048073770, к/с 30101810600000000770
 ИНН 0266032593 КПП 026601001
 Юридический адрес : 453256, РБ, г. Салават, ул. Молодогвардейцев, д. 60, корп. 1.
 ОКПО 61165896, ОКВЭД 90.00.2, ОГРН 1090266000780
 e-mail: tek-salavat@yandex.ru

АКТ
об использовании результатов научных исследований
диссертационной работы Исаевой И.Ю.

Настоящий акт составлен о том, что результаты диссертационного исследования выполненные в рамках развития концепции повышения безопасности населения и окружающей среды Исаевой И.Ю. использованы при выполнении услуги «Реабилитации нефтезагрязненных территорий».

Директор ООО «ТЭК Салават»

Спиридов А.Б.



Приложение 3. Акт об использовании результатов научных исследований диссертационной работы для ОАО «ЦАСЭО»



Открытое акционерное общество
«Центр аварийно-спасательных и экологических операций»
(ОАО «ЦАСЭО»)

«УТВЕРЖДАЮ»



Директор Учебно-методического центра
С.Г. Барсегян

2019г.

АКТ

об использовании результатов научных исследований
диссертационной работы И.Ю. Исаевой

Настоящий акт составлен о том, что результаты диссертационного исследования, выполненные И.Ю. Исаевой в рамках развития концепции повышения безопасности населения и окружающей среды использованы при разработке регламента принятия решения по выбору очистки нефтезагрязненных грунтов, предназначенного для использования специалистами «ЭКОСПАС» при выполнении услуги «Реабилитация нефтезагрязненных территорий».

Указанный регламент опубликован на официальном сайте «ЭКОСПАС»
<https://www.ecospas.ru/uslugi/reglament-prinyatiya-resheniya-po-vyboru-metoda-ochistki-neftezagryaznennyh-gruntov>

Начальник отдела

В.Ю. Осипов

Ведущий специалист
К.В.Н., С.Н.С

В.И. Гришнов

Приложение 4. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

