

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
(Н И У « Б е л Г У »)

ИНСТИТУТ ФАРМАЦИИ, ХИМИИ И БИОЛОГИИ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ХИМИИ

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА**

Выпускная квалификационная работа
обучающегося по направлению подготовки 04.03.01 Химия
очной формы обучения, группы 11001518
Раздобарина Александра Евгеньевича

Научный руководитель
д.т.н., профессор
Везенцев А.И.

БЕЛГОРОД 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	5
1.1 Получение полиэтилентерефталата	5
1.2 Свойства полиэтилентерефталата	7
1.3 Получение углеродных сорбентов	15
1.4 Получение активных углей	17
1.5 Композиционный материал на основе полиэтилентерефталата	21
1.6 Композиционный сорбент на основе минерального и растительного сырья	23
1.7 Сравнительная оценка способности углеродных сорбентов очищать водные растворы от ионов свинца и меди (I)	25
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	29
2.1 Получение углеродных адсорбентов пиролизом ПЭТ и исследования их гранулометрического состава методом лазерного анализа.	29
2.2 Методика исследования адсорбции ионов Fe^{3+}	29
2.3 Методика исследования адсорбции ионов Ni^{2+}	32
2.4 Методика исследования адсорбции метиленового голубого	34
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	37
3.1 Морфологические изменения материалов на основе полиэтилентерефталата: бутылка из ПЭТ и форсунка охлаждения поршня двигателя автомобиля КАМАЗ “Cummins 6iSBE”	37
3.2 Определение гранулометрического состава образцов, полученных пиролизом ПЭТ	38
3.3 Исследование адсорбции ионов Fe^{3+} продуктами пиролиза ПЭТ	38
3.4 Исследование адсорбции ионов Ni^{2+} продуктами пиролиза ПЭТ	41
3.5 Исследование адсорбции метиленового голубого продуктами пиролиза ПЭТ	43

3.6 Рассчёт адсорбционной ёмкости адсорбентов	45
ВЫВОДЫ	47
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	48

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время остро стоит вопрос о утилизации твёрдых бытовых отходов, в частности пластиковых бутылок. Проблема их утилизации заключается в высокой химической и биологической устойчивости ПЭТ, что приводит к быстрому росту накопления мусора. В большинстве случаев ПЭТ-тару используют однократно, что обуславливает проблему утилизации её отходов и необходимость их переработки. Переработка ПЭТ-отходов в продукцию приводит к тому, что она вновь поступает как твёрдые бытовые отходы (ТБО), что на самом деле не уменьшает возрастающий объём отходов, а создаёт лишь иллюзию их утилизации. Другие способы утилизации в виде захоронения или сжигания экологически небезопасны.

Цель данной работы: разработать эффективный способ утилизации материалов на основе полиэтилентерефталата.

В качестве такого способа переработки отходов было предлагается получить недорогие углеродные адсорбенты, полученные пиролизом ПЭТ для адсорбции катионов металлов и Fe^{3+} , так как это актуальная проблема для Белгородской области, где ПДК железа в десятки раз превышает норму.

В данной работе решили следующие задачи:

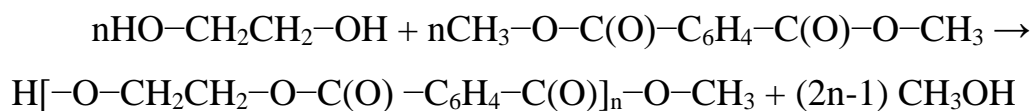
1. Определение критической температуры теплостойкости и перехода в жидкое состояние материалов на основе полиэтилентерефталата
2. Проведение пиролиза полиэтилентерефталата и получение адсорбентов и исследование его гранулометрического состава
3. Изучение адсорбционных свойств продуктов пиролиза полиэтилентерефталата по отношению к ионам Fe^{3+} , Ni^{2+} и метиленовому голубому.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Получение полиэтилентерефталата

Разработка промышленной технологии синтеза полиэтилентерефталата и получения из него волокон были развернуты во ВНИИ искусственных волокон в городе Мытищи под руководством профессора Петухова и Айзенштейна, а в 1956 г. здесь же был начат опытный выпуск волокон лавсан[1].

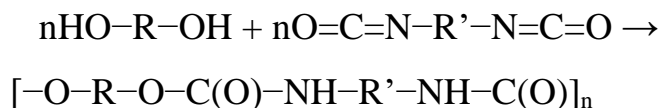
При получении полиэтилентерефталата (ПЭТ) этиленгликоль и диметилловый эфир терефталевой (пара-фенилен-дикарбоновой) кислоты используют в качестве исходных продуктов.



ПЭТ является отличным волокнообразующим полимером (лавсан, полиэфирные технические нити и корд) а также из него производят пластиковую тару различного назначения.

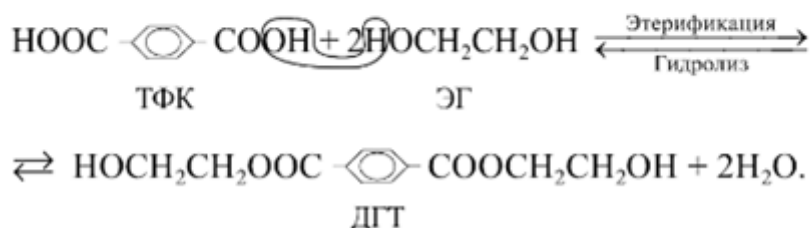
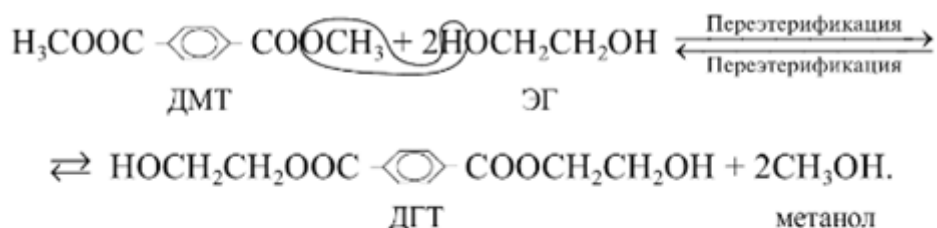
В схеме реакции можно наблюдать, что в полимерной цепи звенья различного типа чередуются, потому что одностипные функциональные группы друг с другом не реагируют. Кроме того, вследствие выделения низкомолекулярного продукта реакции элементный состав полимера не совпадает с составом исходных веществ, и поэтому последние мономерами не называют.

В некоторых случаях поликонденсация протекает как реакция присоединения, при этом низкомолекулярный продукт реакции не образуется, в таком случае состав полимера совпадает с суммарным составом исходных веществ. Примером такой реакции является уретанообразование – получение полиуретанов из диолов и органических диизоцианатов:



В зарубежной литературе эту реакцию часто называют полиприсоединением, хотя рост цепи происходит по закономерностям поликонденсации[2].

Процесс получения ПЭТ включает две стадии: переэтерификацию диметилового эфира терефталевой кислоты (ДМТ) или этерификацию терефталевой кислоты (ТФК) с образованием дигликолевого эфира терефталевой кислоты (ДГТ) и линейную гомополиконденсацию дигликолевого эфира терефталевой кислоты (рисунок 1.1а, б):



а



б

Рис.1.1. а – синтез полиэтилентерефталата с выделением этиленгликоля, б – процесс получения дигликолевого эфира терефталевой кислоты[3]

Реакция поликонденсации обратима, поэтому необходимо удаление выделяющегося этиленгликоля. Молекулярная масса полимера и степень завершённости реакции определяется полнотой удаления низкомолекулярного соединения, поэтому синтез ведут при высокой температуре(свыше 600°C) под вакуумом при активном перемешивании реакционной среды. Поликонденсация ускоряется при добавлении

катализаторов, например триоксида сурьмы. Количество катализаторов должно составляет 0,02-0,04% от массы мономера. В ходе реакции образуется незначительное количество побочных продуктов, в частности ацетальдегит и диэтиленгликоль [3].

В синтезе ПЭТ тары в виде бутылок традиционно применяют трёхокись сурьмы Sb_2O_3 , триацетата сурьмы $Sb(CH_3COO)_3$ и алколюатов, гликолюатов сурьмы $Sb[O(CH_2)_2OH]_3$. Эти катализаторы эффективны при небольших концентрациях (150-250 ppm). Их недостатки заключаются в возможности их частичного высаживания в виде металла и полиоксигидратов сурьмы. Они могут также выступать кристаллизационными центрами, вызывающими помутнение, а в случае использования двуокиси титана (TiO_2) в качестве матирующего агента способствует его агломерации. Большое содержание Sb (больше 250 ppm) приводит к появлению зеленоватого оттенка в полимере [4]. Автор в своих трудах [5] утверждает, что в качестве катализатора также может применяться GeO_2 и $GeCl_4$.

1.2 Свойства полиэтилентерефталата

Аморфный полиэтилентерефталат – твердый прозрачный с серовато-желтоватым оттенком; кристаллический – твердый, непрозрачный, бесцветный. Отличается низким коэффициентом трения (в том числе и для марок, содержащих стекловолокно). Характеризуется высокой термостойкостью расплава (2900 °С); деструкция на воздухе начинается при температуре на 500 °С ниже, чем в инертной среде. Полиэтилентерефталат прочный, жёсткий и лёгкий материал. Пластик не ядовит. ПЭТ отличается низким коэффициентом трения и низкой гигроскопичностью. Разлагается под действием УФ-излучения. Общий диапазон рабочих температур изделий из полиэтилентерефталата от -60 до 170 °С. По внешнему виду и по светопропусканию (90%) листы из ПЭТ аналогичны прозрачному оргстеклу (акрилу) и поликарбонату. Однако по сравнению с оргстеклом у полиэтилентерефталата ударная прочность в 10 раз больше. ПЭТ – хороший

диэлектрик, электрические свойства полиэтилентерефталата при температурах до 180 °С даже в присутствии влаги изменяются незначительно. В таблице 1.1 представлены основные характеристики ПЭТ [6]:

Таблица 1.1.

Основные характеристики ПЭТ

Свойства	Значения
Плотность аморфного полиэтилентерефталата (г/см ³)	1,33
Плотность кристаллического полиэтилентерефталата (г/см ³)	1,45
Плотность аморфно-кристаллического полиэтилентерефталата (г/см ³)	1,38-1,40
Коэффициент теплового расширения (расплав)	$6,55 \cdot 10^{-4}$
Теплопроводность (Вт/(м·К))	0,14
Сжимаемость (расплав) (Мпа)	$99 \cdot 10^6$
Диэлектрическая постоянная при 23 °С и 1 кГц	3,25
Тангенс угла диэлектрических потерь при 1 МГц	0,013-0,015
Относительное удлинение при разрыве (%)	12-55
Температура стеклования аморфного полиэтилентерефталата (°С)	67
Температура стеклования кристаллического полиэтилентерефталата (°С)	81
Температура плавления (°С)	250-265
Температура разложения (°С)	350
Показатель преломления (линия Na) аморфного полиэтилентерефталата	1,576
Показатель преломления (линия Na) кристаллического полиэтилентерефталата	1,640

Свойства	Значения
Предел прочности при растяжении (МПа)	172
Модуль упругости при растяжении (МПа)	1,41·10 ⁴
Влагопоглощение (%)	0,3
Допустимая остаточная влага (%)	0,02
Морозостойкость (°С)	до –60

Полиэтилентерефталат обладает высокой механической прочностью и ударостойкостью, устойчивостью к истиранию и многократным деформациям при растяжении и изгибе и сохраняет свои высокие ударостойкие и прочностные характеристики в рабочем диапазоне температур от –40. °С до +60 °С [7].

Лавсан хорошо ценится за свои свойства – износостойкость, упругость, кроме того, лавсан прекрасно чувствует себя в кислотных и слабощелочных средах, а также имеет хорошую совместимость с большим количеством тканей и биологически индифферентен.

У лавсана есть еще одно полезное свойство – способность выдерживать большие температуры и не деформироваться. Плавится лавсан при температуре свыше двухсот шестидесяти градусов, что гораздо выше, чем у веществ, теряющих свою форму уже при ста градусах[8].

Полиэтилентерефталат имеет высокую химическую стойкость к бензину, маслам, жирам, спиртам, эфиру, разбавленным кислотам и щелочам. ПЭТ не растворим в воде и многих других органических растворителях. Растворим лишь при 40-1500 °С в фенолах и их алкил- и хлорзамещенных, анилине бензиловом спирте, хлороформе, пиридине, дихлоруксусной и хлорсульфоновой кислотах, метиленхлориде, метилэтилкетоне, этилацетате, четыреххлористом углероде и др. Неустойчив к кетонам, сильным кислотам и щелочам.

Материал не обладает химической стойкостью к воздействию ацетона, хлорбензола, хлороформа, метилхлорида, хлорэтилена, трихлорэтилена, тетрагидрофурана, горячей воды (выше +600 °С), концентрированной уксусной кислоты, объёмных 40% плавиковой кислоты, 10% водного раствора гидроксида калия, 50% водного щелочного раствора углекислого натрия, водного раствора карболовой кислоты, объёмных 36% раствора соляной кислоты, 2% водного раствора серной кислоты. Имеет повышенную устойчивость к действию водяного пара [9].

Для оценки молекулярной массы методом вискозиметрии используют растворы полиэтилентерефталата в технической смеси крезолов, о-хлорфеноле, смеси фенолтетрахлорэтана (1:1) и др. Обладает низкой гигроскопичностью (водопоглощение обычно 0,4-0,5%), которая зависит от фазового состояния полимера и относительной влажности воздуха.

Из химических свойств полиэтилентерефталата стоит особо отметить его физиологическую инертность, позволяющую материалу напрямую контактировать с пищевыми и фармакологическими продуктами, отличную сопротивляемость окрашиванию, устойчивость к действию многочисленных моющих средств, высокую устойчивость к воздействию кислот и вместе с тем легкую склеиваемость [10].

Химическая переработка ПЭТ в основном направлена на повторное использование отходов потребления. Данный вид переработки экономичный и безопасный для окружающей среды, он заключается в деполимеризации полиэтилентерефталата нейтральным гидролизом до терефталевой кислоты и этиленгликоля, которые могут быть направлены на новый синтез ПЭТ [11].

Одно из наиболее важных свойств полиэтилентерефталата – это его деструкция при нагревании в отсутствие кислорода. Так авторы статьи утверждают, что пиролиз является одним из перспективных направлений переработки твёрдых бытовых отходов. Этот метод является комплексной переработкой ТБО: помимо получения углеродных адсорбентов, он

позволяет использовать пиролизные газы для получения тепловой энергии[12].

Пиролиз полиэтилентерефталата – термическое разложение ПЭТ в отсутствие кислорода с целью получения промышленных продуктов, которые можно использовать при дальнейшей переработке. Затраты на пиролиз не превышают затраты на сжигание отходов[13].

При пиролизе полиэтилентерефталата имеет место ряд последовательных и конкурирующих реакций, приводящих к образованию сложной смеси летучих и нелетучих продуктов. Согласно Гудингсу, при нагревании расплава этого полимера в азоте при 282-323 °С он медленно разлагается на ряд соединений, которые можно объединить в следующие группы: газообразные, низкомолекулярные фрагменты, соединения с функциональными концевыми группами - карбоксильной, гидроксильной и альдегидной, и вещества обеспечивающие изменение цвета полимера.

В интервале температур 283-306 °С соотношение количеств газообразных продуктов между собой почти неизменно. Результаты масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов приведены в таблице 1.2. 2-Метилдиоксолан образуется из ацетальдегида и гликоля.

Таблица.1.2.

Масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов, образующихся при пиролизе полиэтилентерефталата при 288 °С [14]

Компонент	Содержание, мольные %
CO	8
CO ₂	8,7
H ₂ O	0,8
CH ₃ COH	80,0
C ₂ H ₄	2,0
2-Метилдиоксолан	0,4
CH ₄	0,4
C ₆ H ₆	0,4

С целью идентификации негазообразных продуктов деструкции полиэтилентерефталат нагревали в вакууме в течение 65 часов при 310 °С (таблица 1.2).

В полученном сублимате были обнаружены нафталин и низшие олигомеры, содержащие ненасыщенный эфир в количестве до примерно 3% от массы полимера. Природа этого эфира точно не установлена, но, вероятно, это продукт винильного типа.

Был выделен и идентифицирован также ряд соединений, полученных из полиэтилентерефталата, подвергнутого пиролизу таблица 1.3. Все они, как легко заметить, представлены в виде метиловых эфиров. Однако в деструктированном полимере они, возможно, находятся в виде карбоновых кислот, гликолей, эфиров или даже осколков полимера (таблица 1.3)

При глубоком пиролизе полиэтилентерефталата цвет его изменяется сначала до кремового, затем до коричневого и, наконец, до чёрного. Окрашивающее вещество было выделено, и было установлено, что его молекулярный вес, определённый криоскопическим методом, равен 570 ± 16 г/моль. На основании изучения его ИК-спектра можно сказать, что оно является метиловым эфиром ароматического соединения, но не терефталевой кислоты.

Гудингс также изучал кинетику термической деструкции полиэтилентерефталата, он определил скорости некоторых реакции, лежащих на основе деструкции[14].

Нагревание полиэтилентерефталата выше температуры плавления (250°С-260°С) приводит к изменению окраски полимера и увеличению концентрации карбоксильных групп. При этом протекают два процесса – деструкция и структурирование, которые в равной степени приводят к ухудшению свойств материала.

Таблица.1.3.

Вещества, выделенные из полиэтилентерефталата, подвергнутого глубокому пиролизу [14]

Вещество	Содержание в деструктированном полимере, масса %
Демитилдифенил-4,4'-дикарбоксилат	0,058
Диметилдибензил-4,4'-дикарбоксилат	0,028
Метил-п-бензоилбензоат	0,007
Метил-п-толуиат	0,085
Метил-п-этилбензоат	0,085
Метилдифенил-4-карбоксилат	0,005

При исследовании термической деструкции ПЭТФ при 307 °С было отмечено, что скорость деструкции полиэтилентерефталата выше, чем скорость деструкции полиэтилена, и на основании этого был сделан вывод, что при введении в углеводородную цепь сложноэфирных групп термическая стабильность полимера снижается. Полагают, что инициирование термической деструкции ПЭТФ происходит в результате разрыва связи С-О, а не связи С-С, поскольку прочность первой меньше.

Близкие значения активации деструкции ПЭТФ и модельного соединения – гликольдибензоата (309,7 и 184,2 кДж/моль) подтверждают предположения о разрыве в полиэтилентерефталата эфирных связей по теории вероятности.

Термическое разложение полиэтилентерефталата сложный процесс, при котором последовательно протекает ряд реакции, что приводит к образованию газообразных (таблица 1.3) и нелетучих продуктов (таблица 1.4).

Распад сложноэфирной связи в ПЭТФ, как указывается в ряде работ, протекает через образование промежуточного шестичленного комплекса, в котором происходит значительное перераспределение связей (рисунок 1.3)

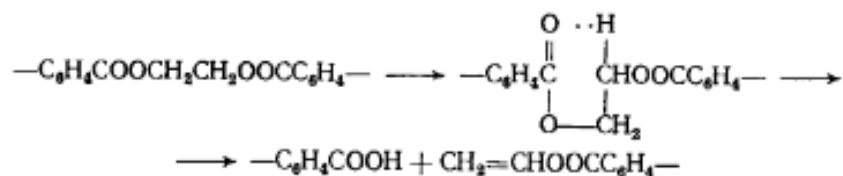


Рис.1.3. Образование промежуточного шестичленного комплекса [15]

Изучение термического разложения полиэтилентерефталата и низкомолекулярных алкильных эфиров ароматических кислот в области температур 282-383 °С и 370-475 °С показало, что продукты пиролиза ПЭТФ аналогичны продуктам пиролиза модельных соединений.

Гудингс и Ритчи при пиролизе гликольдибензоата установили следующие продукты термического разложения: ацетальдегид, окись углерода, бензойную кислоту и винилбензоат ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}=\text{CH}_2$). При термическом разложении ПЭТФ в составе газообразных продуктов обнаружены ацетальдегид, окись и двуокись углерода и в небольшом количестве метан, а в конденсированной фазе – терефталевая кислота, олигомеры ПЭТФ и ненасыщенные эфиры. Из указанных выше соединений основными продуктами пиролиза ПЭТФ являются ацетальдегид и терефталевая кислота. Предполагают, что ацетальдегид образуется в результате взаимодействия карбоксильных и винилэфирных групп (рисунок 1.4).

Продукты термической деструкции при определённых условиях могут снова образовывать полиэфиры, вступая в реакцию с концевыми гидроксильными группами исходного полимера (рисунок 1.4):

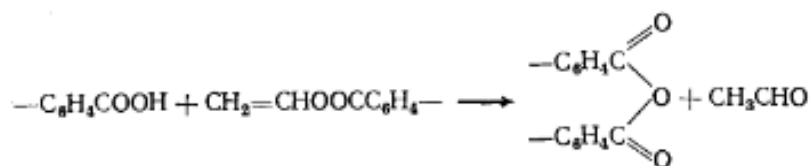


Рис.1.4. Образование ацетальдегида из винилэфирных групп [15].

уменьшает возрастающий объём отходов, а создаёт лишь иллюзию их утилизации.

Альтернативу таким способам переработки отходов из полиэтилентерефталата представляет получение на его основе принципиально другой продукции, а именно дешёвых углеродных сорбентов путём использования различных химических активаторов, добавляемых к этому сырью, что позволяет производить дешёвые поглотители с регулируемой пористой структурой.

В таблице 1.4 представлены характеристики пористой структуры активных углей, полученных с использованием H_2SO_4 и $NaOH$ в качестве химических активаторов. Исходя из приведённых данных можно сделать вывод, что использование H_2SO_4 позволяет получить продукт с преобладающей мезопористой структурой, в то время как $NaOH$ с микропористой.

Таблица 1.4.

Характеристики пористой структуры модифицированных углей [16]

Образец	$S_{БЭТ}, м^2/г$	$S_{ми}, м^2/г$	$V, м^3/г$	$V_{ми}, м^3/г$	$V_{ми}/V, \%$
Активный уголь + H_2SO_4	988,3	68	0,70	0,28	40
Активный уголь + $NaOH$	705,6	694	0,32	0,27	84

Где $S_{БЭТ}, м^2/г$ – удельная поверхность по БЭТ, $S_{ми}$ – удельная поверхность микропор, V – полный объём микропор, $V_{ми}$ – объём микропор

1.4 Получение активных углей

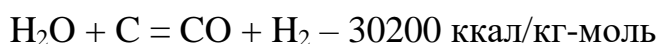
Активные угли в силу своих физико-химических свойств являются уникальными сорбционными материалами, которые позволяют решать большой круг вопросов обеспечения химической и биологической безопасности человека и окружающей среды[17].

С развитием промышленного производства активных углей применение этого продукта растёт. Успешному развитию адсорбционной техники в значительной степени способствует постоянное повышение качества этого продукта, обусловленному улучшению способов его производства[18].

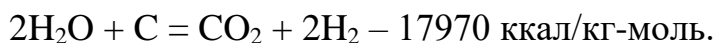
Реализуемые в производственной практике технологии активных углей базируются в основном на использовании методов парогазовой и химической активации разнообразных углеродсодержащих материалов.

Основным методом получения активных углей в настоящее время является парогазовая активация перерабатываемого сырья. Этот метод технологически наиболее прост, экологически безопасен и позволяет использовать весьма широкую гамму углеродсодержащего сырья – от древесных опилок до антрацитов и даже алмазов.

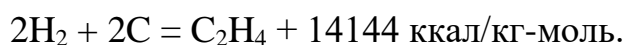
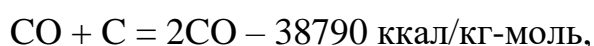
При взаимодействии водяного пара с углём протекает ряд реакций, наиболее важные из которых:



или при избытке пара:

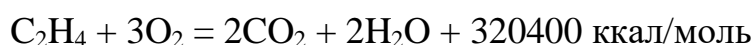
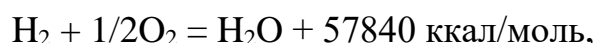
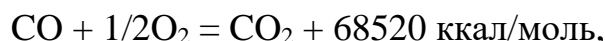


Одновременно происходят и побочные реакции:



В связи с тем, что выше перечисленные реакции взаимодействия угля с водяным паром являются эндотермическими, то этот период работы печи

активации, точнее её изолированной по газовому тракту зоны, называемой полупечь или периодом охлаждения. Однако такое название достаточно условно, так как в полупечь наряду с водяным паром подают небольшое количество воздуха, который дожигает часть горючих газов активации (СО, Н₂, СН₄, С₂Н₄) согласно реакциям “периода нагрева”:



Тепло, выделяемое при таком дожигании, восполняет потери тепла на эндотермические реакции, в связи с чем температурный режим полупечей, функционирующих в периодах охлаждения и нагрева, по всем их точкам соответствует одинаковым пределам - 905 ± 54 °С. Температуру активации в различных зонах печи контролируют регистрирующими приборами.

В результате взаимодействия водяного пара с углём и частичного окисления кислородом образующихся горючих газов за всё время нахождения в печи активируемого материала последовательно возрастает количество газообразных продуктов реакций – водорода, оксида углерода, углекислоты, являющейся, как и водяной пар, активируемым углём реагентом и других соединений. Эти продукты сжигают с подачей дополнительного воздуха в отдельной топке с целью нагрева печи теплом, образующимся при сжигании дымовых газов.

В процессе работы печи температурный режим изменяется: во время подачи пара температура понижается, а в период нагрева повышается. Поэтому для выравнивания температур и обеспечения одинаковых условий протекания процесса активации в обеих полупечах периодически изменяют направление движения пара и выделяющихся газов перекрыванием и открыванием задвижек на паровых, воздушных и газоотводящих трубах.

Газовую смесь, образующуюся в период охлаждения и содержащую некоторое количество, не вступившего в реакцию водяного пара, направляет через боров, в зону активации, полупечи функционирующую в периоде нагрева. Примерный состав сухих газов активации в боровах печи в об. % показан на таблице 1.5:

Таблица 1.5.

Примерный состав сухих газов активации (об. %) [19]

Периоды:	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
Охлаждения	16-18	0,4-0,1	1-2	25-37	1-4	48-57
Нагрева	17-20	0,1-0,4	0,1-0,4	5-7	1-4	60-75

Химическая активация это второй метод получения активных углей. Он технологичнее и более сложен и связан с образованием достаточно большого числа отходов. Такой метод используют в основном для получения порошковых активных углей. На практике в промышленных масштабах в настоящее время реализованы два метода химической активации: сернисто-калиевая и хлорцинковая. Первую применяют в основном в России а последнюю за рубежом. Сернисто-калиевая активация реализуется в производстве активных углей типа СКТ (сернисто-калиевый торфяной). Торф смешивают в отдельном смесителе с сульфидом калия, при этом сульфид взаимодействует с органической составляющей торфа с выделением тепла, приводя к разогреву образуемой пасты до 50 °С. Пасту из смесителя подают на грануляцию, после чего нагреванием гранул до 500-650 °С дымовыми газами, через стенку во вращающейся барабанной печи осуществляют термическое разложение трансформированной сульфидом органической массой торфа – первую стадию термообработки. В печь из обрабатываемых гранул выделяют влагу и летучие соединения в виде лёгких и тяжёлых погоннов.

Хлорцинковая активация базируется на пропитке не карбонизованного сырья, древесных опилок, лигнина, целлюлозы и тому подобных материалов, растворами хлорида цинка при нагревании до 90-100 °С.

Высказан ряд предположений о роли неорганических добавок в процессе образования активного угля.

Согласно одному из них, неорганическая добавка может являться основой для отложения активного углерода, способствующим образованию высокопористого продукта с большой удельной поверхностью, что подтверждают факты обугливания сахара с неорганической добавкой хлорида цинка, обугливания костей в присутствии этой добавки и диспергирования угля в момент разложения органических веществ при помощи катализатора.

Другое предположение сводится к тому что, горячие концентрированные растворы некоторых солей, например хлорид цинка, кальция, магния, оказывают такое действие на целлюлозу, как растворы щелочей на лигнин. Из результирующих такую обработку растворов при дальнейшем повышении температуры выделяется высокодисперсный углерод, имеющий большую удельную поверхность.

Смешанная активация заключается во введении в углеродсодержащее сырьё неорганических реагентов, карбонизации результирующего импрегната при 450-750 °С и парогазовой активации карбонизованного материала. Этот метод применяют для развития пористой структуры, особенно мезо- и микропор, активных углей химической активации, например для получения активного угля марки СКТ-6А, а также для повышения реакционной способности карбонизованных гранул с целью повышения производительности процесса на стадии активации, например при производстве активных углей марок АГ-3 и АГ-5.

Таблица 1.6.

Характеристика процесса активации и качества активных углей с величиной суммарной пористости $V = 0,85 \text{ см}^3/\text{г}$ (связующее – смесь КУС и ЛХС) [19]

Образец и добавка	Время активации	Выход активного угля, масс %	Устойчивость при истирании, %	Динамическая активность, мин.		
				Хлористый этил (ХЭ)	Бензол	Третичный бутил-бензол
АГ-5, 1% КОН	0,71	32	89	65	64	390
АГ-5, 1% NaOH	0,65	28	82	82	58	294
АГ-5, без добавки	1	33	90	90	66	366

Таким образом, введение в угольно-смоляную пасту КОН в виде 1% -го раствора не только сокращает продолжительность активации, но и обеспечивает высокие показатели качества активных углей [19].

1.5 Композиционный материал на основе полиэтилентерефталата

Перспективным направлением во многих отраслях промышленности является применение композиционных материалов, которые более доступны в силу своей небольшой стоимости, а так же более эффективны по сравнению с моноструктурами. Одним из таких материалов является вспененный полиэтилен, который обладает высокой прочностью и эластичностью.

Модифицированием полиэтилена различными наполнителями занимались многие учёные, одни из которых предлагали проводить модифицирование при помощи углеродных трубок, что даёт повышенную прочность плёнки на разрыв в продольном направлении, в качестве модификатора предлагается использовать порошок ультрадисперсного алмаза. Так же были проведены исследования, которые показали, что при смешении компонентов в расплаве коэффициент газопроницаемости

указанного материала уменьшается по мере увеличения содержания наполнителя, в данном случае глинистого материала.

Совокупность свойств наполненных полимеров определяется комплексным действием многих факторов, основными из которых можно выделить: природу наполнителя, форму и размер частиц наполнителя и расположение частиц относительно друг от друга.

Природа термопласта и наполнителя определяется их совместимостью при создании композиционного материала. Если же полимер и наполнитель несовместимы, материал будет иметь пониженные механические характеристики, из-за того, что приложение нагрузки приведёт к разрушению адгезионной связи. А если работа адгезии при контакте полимера и наполнителя велика, то прикладываемая нагрузка будет распределяться более равномерно без значительной концентрации напряжений на границе полимер-наполнитель, в данном случае возможно получение композитов с высокими механическими характеристиками.

Предложено использовать в качестве наполнителя для полиэтилена модифицированный монтмориллонит. Предлагается увеличить межплоскостное расстояние при помощи органокаатионов. Помимо этого, для достижения равномерного распределения глинистого материала необходимо пропитывать монтмориллонит катализатором, а затем уже вводить в его в структуру полиэтилена. В качестве катализатора предлагают применять мелеиновые группы, которые впоследствии располагаются внутри и снаружи материала. Так же было отмечено, что введение наполнителя в структуру ограничено (не более 1-3%). Повышение прочности материала на основе наноструктур монтмориллонита позволит получить вспененный утеплитель, обладающий более высокими теплоизоляционными свойствами, так как увеличение предела прочности материала позволит создать утеплитель большей толщины, допускающий его монтаж в вертикальном положении[20].

Для создания композиционного материала необходимо вторичное полимерное сырьё, его традиционная схема получения включает в себя

стадии: предварительная сортировка и очистка, измельчение, отмывка, сушка и грануляция[21]. Используемым методом переработки вышедших из употребления изделий из ПЭТ является их расщепление с помощью метанола до диметилтерефталата, выход которого может достигать 85% и гликоля, очистка которых проводится в несколько стадий[22]. Утилизация ПЭТ тары может быть проведена по технологической схеме для получения вторичного полиэтилентерефталата и его базе можно использовать различные наполнители для получения композиционных материалов, например в работах [23] изучено влияние внедрения дисперсного и волокнистого наполнителя на прочностные свойства композита.

1.6 Композиционный сорбент на основе минерального и растительного сырья

Использование композиционных сорбентов в некоторых случаях может быть более эффективно, чем активированных углей и других материалов. Несмотря на очевидные достоинства, их применение для глубокого извлечения из воды растворенных органических соединений ограничено спецификой пористой структуры активных углей, значительную часть которой составляют мезо- и макропоры, лимитирующие скорость диффузии молекул сорбата внутри зерна сорбента. Однако, полученные при этом новые композиционные материалы хорошо сочетают фильтрационные, адсорбционные и ионообменные свойства и имеют преимущества перед гранулированными сорбентами при размещении их в аппарате, а также решают вопрос применения минеральных сорбентов и решают вопросы утилизации отходов растительного происхождения.

В качестве примера такого композиционного сорбента может выступать сорбент, полученный из монтмориллонит содержащей глины Вьетнама месторождения «Тамбо», которому присвоена следующая маркировка ВТ 1.1, ВТ 1.2, ВТ 1.3, ВТ 6 и шелуха кофе. Шелуха кофе является отходом производства, поэтому вторичное использование в качестве

компонента композиционного сорбционно-активного материала позволит решить проблему её утилизации. Получен композиционный сорбент, путём совместной карбонизации в муфельной печи. Данному композиционному материалу дана маркировка ВШК-1. В результате определения сорбционной способности композиционного сорбента по отношению к ионам железа (Fe^{3+}) метиленовому голубому и конго красному представлены на таблице 1.7 и рисунке 1.6 [24]:

Таблица 1.7 .

Эффективность сорбции метиленового голубого, конго красного и ионов железа Fe^{3+} экспериментальными сорбентами: ВШК-1 и ВТ б [24].

Наименование образца	Эффективность сорбции метиленового голубого, %	Эффективность сорбции конго красного, %	Эффективность сорбции ионов железа (Fe^{3+}), %
ВТ 6	80,5	17,2	81,57
ВШК-1	82,5	38,5	97,36

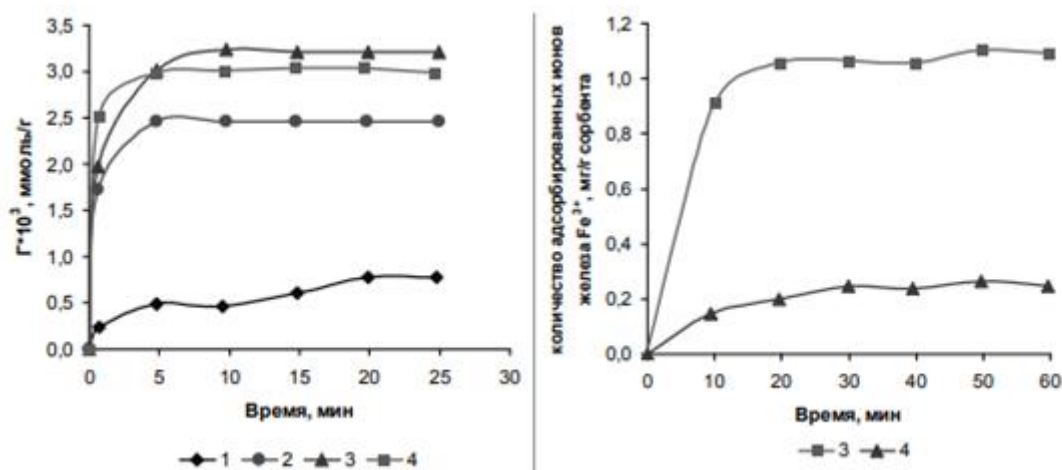


Рис.1.6. Сорбция метиленового голубого (а) и ионов железа Fe^{3+} (б) экспериментальными сорбентами: 1 - шелуха кофе, 2 - продукты пиролиза шелухи кофе, 3 - ВШК - 1, 4 – ВТб [24]

1.7 Сравнительная оценка способности углеродных сорбентов очищать водные растворы от ионов свинца и меди (I)

Способность древесного угля поглощать вещества из жидкой среды известна с 1785 года. В настоящее время углеродные сорбенты (как и силикатные) широко используются для очистки воды от различных загрязнений. Их преимущество не только в эффективности очищения, но и в экономической целесообразности по сравнению с некоторыми синтетическими сорбентами. Среди очень распространенных и опасных загрязняющих веществ гидросферы можно назвать тяжелые металлы, например, свинец и медь. Использование этилированного бензина и медьсодержащих токсичных химических веществ в течение многих лет привело к накоплению свинца и меди соответственно в почве и природных водах. Ионы Pb^{2+} и Cu^{2+} , попадая в кровь теплокровных существ, в том числе человека, вызывает образование токсичных продуктов биохимических реакций в клетках. Свинец оказывает негативное влияние в основном на нервную и сердечно-сосудистую системы, а также на умственное развитие детей.

При постановке эксперимента по сорбционной способности угля следует учитывать соотношения между основными параметрами процесса: концентрация адсорбента в суспензии, доза адсорбента, продолжительность контакта. Необходим комплекс анализов для адсорбентов с целью выявления их практической применимости в очистке воды. Очистка включает определение кинетики процесса и адсорбционной способности. Эта работа демонстрирует способность углеродных сорбентов различного происхождения поглощать железо и медь.

Авторы статьи проводили сорбцию при постоянной температуре в $20^{\circ}C$, используя стандартизированные растворы нитрата свинца и сульфата меди. Для оценки концентрации ионов свинца и меди использовался

фотоколориметр КТК и спектрофотометр Specord – 50. Расчёт вёлся на основе взаимодействия меди с диэтилдитиокарбаматом.

Результаты исследований сорбционных возможностей древесного угля и активированного угля по отношению к ионам Pb^{2+} показаны на таблице 1.8. Кинетическое соотношение сорбции ионов свинца показывает, что древесный уголь в эксперименте позволяет снизить концентрацию ионов свинца с 5мг/л до 0,12мг/л. Экспериментально доказано, что сорбция ионов Pb^{2+} наиболее интенсивна в первые 20 минут процесса.

Таблица 1.8 показывает условия переноса и сорбционных характеристик древесного угля и активированного угля по отношению к ионам Pb^{2+} .

Данные таблицы свидетельствуют о том, что сорбция ионов свинца активированным углём происходит быстрее, его сорбционная ёмкость выше и позволяет проводить очистку более эффективно, чем древесным углём.

Таблица 1.8.

Сорбционные характеристики древесного угля и активированного угля при очистке воды от ионов Pb^{2+} ($V_{\text{раствора}} = 50$ мл, масса сорбента 3 г, продолжительность сорбции 90 мин.)[25]

Sorbent	Average speed of sorption		Sorption capacity, mg/g	Water purification effectiveness, mass. %
	mg/l·min	mmole/l·min		
Charcoal	0,0491	0,000236	0,074	88,4
Activated carbon	0,0542	0,000260	0,081	97,6

Результаты исследований сорбционных возможностей древесного угля и активированного угля по ионам Cu^{2+} показаны на таблице 1.9.

Кинетическое соотношение сорбции ионов меди показывает, что древесный уголь в эксперименте позволяет снизить концентрацию ионов меди с 5 мг/л до 0,8 мг/л. Экспериментально доказано, что сорбция ионов Cu^{2+} наиболее интенсивна в первые 20 минут процесса. В интервале 45-60 минут сорбционные процессы более интенсивны (второй и следующие слои заполнены), после выдерживания в течении 75 минут устанавливается равновесие. Скорость сорбции максимальна первые 15 минут, что объясняется высокой адсорбционной скоростью заполнения монослоя, затем процесс адсорбции становится медленнее. По данным таблицы 1.9 можно сделать вывод, что масса адсорбированных ионов Cu^{2+} на активированном угле на 2% больше, чем в случае древесного угля.

Сорбция ионов меди на активированном угле более быстра, но разница не столь существенна, как в случае со свинцом [25].

Таблица 1.9

Экспериментальные условия и сорбционные характеристики древесного угля и активированного угля к ионам Cu^{2+} [25]

Sorbent	Average speed of sorption		Sorption capacity, mg/g	Water purification effectiveness, mass. %
	mg/l·min	mmole/l·min		
Charcoal	0,0466	0,000729	0,070	84,0
Activated carbon	0,0477	0,000747	0,072	86,0

Выводы по литературному обзору

В результате ознакомления с литературным обзором были сделаны следующие выводы:

Установлено, что полиэтилентерефталат получают поликонденсацией диметилового эфира терефталевой кислоты и этиленгликоля. Полученное вещество хорошо образует волокна, материалы из которых имеют ряд положительных свойств: устойчивость к химическим реагентам, микроорганизмам и температуре. Для производства бутылочной тары в качестве катализаторов применяют соединения сурьмы.

Выявлено, что одним из актуальных направлений утилизации ПЭТ является его пиролиз и образование углеродных адсорбентов с пористой структурой. Углеродные адсорбенты можно активировать используя H_2SO_4 и $NaOH$, изменяя характер их пористой структуры, с помощью химических активаторов возможно получение адсорбентов с мезопористую при использовании H_2SO_4 или микропористую при использовании $NaOH$.

Установлено, что ТБО возможен способ утилизации в виде композиционных материалов. Примером такого композиционного сорбента может выступать сорбент, полученный из монтмориллонит содержащей глины и шелуха кофе. Эффективность подобных композитов выше, чем каждого материала по отдельности.

Обнаружено, что углеродные адсорбенты способны очищать воды от ионов тяжёлых металлов, например от ионов Pb^{2+} и Cu^{2+} . Древесный уголь позволяет снизить концентрацию ионов свинца с 5 мг/л до 0,12 мг/л, а концентрацию ионов меди с 5 мг/л до 0,8 мг/л.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Получение углеродных адсорбентов пиролизом ПЭТ и исследования их гранулометрического состава лазерным анализатором

Получение образцов пиролизом ПЭТ

Нарезанные образцы материалов из ПЭТ помещали внутрь герметично закрытой калометрической бомбы, которую помещали в лабораторную муфельную печь марки UMEGA с газоотводной системой. Образцы, полученные пиролизом, имеют чёрный цвет и характерный запах. Они были измельчены и просеяны через сито с размером ячеек 0,16 мм.

Исследование полученных образцов методом лазерного анализатора

Измерение распределение частиц по размеру: образец исследуемого объекта массой 1-5 г помещали в модуль для диспергирования в жидкости (объемом 500 мл). Измерение проводили автоматически, как только значение абсорбции достигало указанной величины. Параметры измерения: Тип измерения - по методу Фраунгофера; диапазон измерения - 0,1 – 265,52 [мкм]; разрешение - 102 канала (20/100 мм); продолжительность измерения - 100 (сканов); регуляризация - средняя модель.

2.2 Методика исследования адсорбции ионов Fe^{3+}

Известная качественная реакция на Fe^{3+} с роданидом, используется в фотометрическом анализе, на основании способности ионов Fe^{3+} создавать цветные роданидные комплексы. Проблемы возникающие в ходе определения оптической плотности могут быть связаны с нестойкостью окраски. Ионы Fe^{3+} , являясь окислителями, помимо комплексообразования, вступают с роданид-ионами в окислительно-восстановительную реакцию. По этой причине создаётся кислая среда, способствующая стабилизации окраски. Протеканию указанной реакции мешают в заметных количествах анионы кислот: фосфаты, ацетаты, арсенаты, фториды, бораты, хлориды, сульфаты, которые, в свою очередь, дают комплексные соединения, а также

элементы, ионы которых образуют комплексные соединения с роданидом: кобальт(II), хром(III), висмут(III), медь(II), молибден(VI), вольфрам(VI), титан(III и IV).

Приготовление стандартного раствора

0,864 г железоаммонийных квасцов растворили в 1 л воды, предварительно подкислив 1 мл концентрированной серной кислотой. Концентрация ионов Fe^{3+} в рабочем растворе 1,785 ммоль/л.

Построение градуировочного графика

Оптическую плотность приготовленных растворов определить при длине волны 480 нм в кювете с $l=1$ см на спектрофотометре Specord 50 PLUS, Analytik Jena AG, Германия. Раствор сравнения приготовили также как и эталонные растворы, только без добавления раствора железоаммонийных квасцов. Оптическую плотность для каждого эталонного раствора измерить 3 раза и вычислить среднее арифметическое.

По полученным результатам построили график $A=f(C)$, где ось ординат – оптическая плотность, а ось абсцисс – концентрация эталонных растворов в ммоль/л (рис. 2.1).

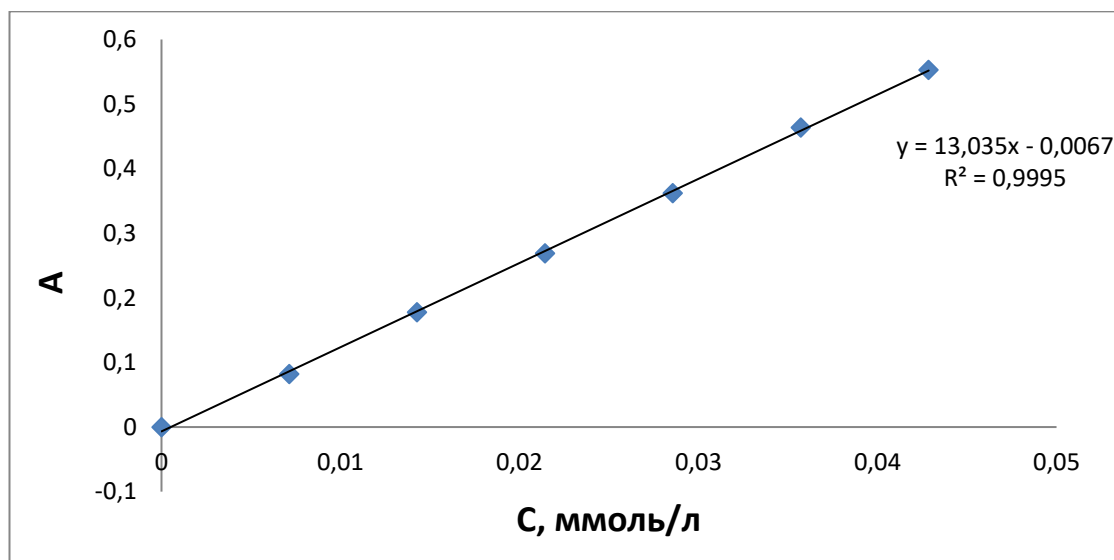


Рис. 2.1. График зависимости оптической плотности от концентрации ионов Fe^{3+}

Методика исследования кинетики ионов Fe^{3+}

По 1 г адсорбента поместили в каждую из 5 конических колб, добавили по 100 мл раствора с концентрацией ионов Fe^{3+} 0,089 ммоль/л приготовленного из стандартного раствора и зафиксировали продолжительность адсорбции в течение 1, 5, 15, 30, 60, 120, 180 мин и 24 часов. После выдержки заданного времени растворы перемешали и отфильтровали с помощью фильтра «белая лента». Из полученного фильтрата отобрали пипеткой по 40 мл и внесли в мерные колбы на 50 мл. В каждую колбу добавили по 3 капли азотной кислоты, по 5 мл объёмных 10% раствора тиоцианата калия и довели до метки дистиллированной водой. После перемешивания измерили оптическую плотность каждого раствора с параметрами, как и в градуировочном графике. Как раствор сравнения использовали дистиллированную воду. Оптическую плотность измеряли по 3 раза и вычислили среднее арифметическое значение. По градуировочному графику, с помощью уравнения регрессии $y=a+bx$, где a и b – коэффициенты регрессии, вычислили концентрацию ионов Fe^{3+} в исследуемых растворах в ммоль/л. Построили график зависимости концентрации ионов Fe^{3+} от времени. В нормативных документах, установлены требования к природным источникам питьевого водоснабжения, предельно допустимая концентрация ионов Fe^{3+} - 0,3 мг/л [23].

Методика исследования изотермы адсорбции ионов Fe^{3+}

Для построения изотермы адсорбции брали растворы с концентрацией ионов Fe^{3+} 0,07; 0,10; 0,14; 0,17 ммоль/л приготовленные из стандартного раствора, объёмом в 50 мл, помещали адсорбент массой 0,5 г и проводили адсорбцию в течении 6 часов при температуре 21 °С. После выдержки заданного времени растворы фильтровали через “белый фильтр”. 40 мл отфильтрованного раствора отбирали пипеткой и переносили в мерную колбу на 50 мл, добавляли 2,5 мл объёмных 10% тиоцианата калия,

2 капли концентрированной азотной кислоты, доводили до метки дистиллированной водой и определяли оптическую плотность с параметрами, как и в градуировочном графике. Концентрацию ионов Fe^{3+} вычисляли по уравнению регрессии из градуировочного графика. Расчёт адсорбционной ёмкости проводили по формуле $A = \frac{C_{\text{и}} - C_{\text{к}}}{m} \cdot V$, в которой $C_{\text{и}}$ и $C_{\text{к}}$ – исходная и конечная концентрация иона металла в растворе, ммоль/л; V – объём раствора, л; m – навеска адсорбента, г.

2.3 Методика исследования адсорбции ионов Ni^{2+}

Приготовление стандартного раствора

0,476 г $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворили в 1 л воды. Концентрация ионов Ni^{2+} в рабочем растворе 1,694 ммоль/л.

Построение градуировочного графика

Оптическую плотность приготовленных растворов определить при длине волны 450 нм в кювете с $l=1$ см на спектрофотометре Specord 50 PLUS, Analytik Jena AG, Германия. Раствор сравнения приготовили также как и эталонные растворы, но без ионов Ni^{2+} . Оптическую плотность для каждого эталонного раствора измерить 3 раза и вычислить среднее арифметическое.

По полученным результатам построили график $A=f(C)$, где ось ординат – оптическая плотность, а ось абсцисс – концентрация эталлонных растворов в ммоль/л (рис. 2.2).

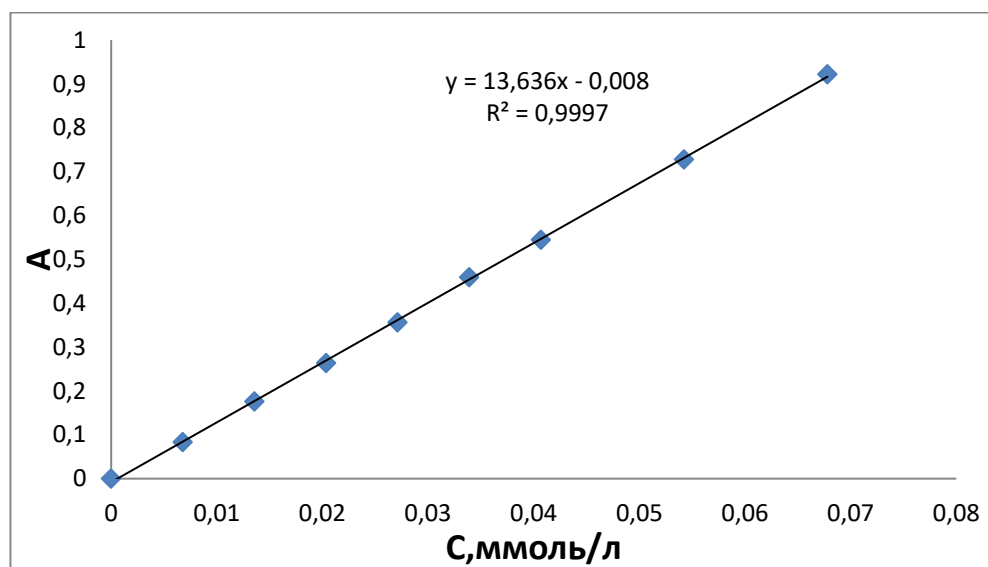


Рис. 2.2. График зависимости оптической плотности от концентрации ионов Ni^{2+}

Методика исследования кинетики адсорбции ионов Ni^{2+}

По 1 г адсорбента поместили в каждую из 5 конических колб, добавили по 100 мл модельного раствора с концентрацией ионов Ni^{2+} 0,339 ммоль/л, приготовленного из стандартного раствора и зафиксировали продолжительность адсорбции в течение 1, 5, 15, 30, 60 мин. После выдержки заданного времени растворы перемешали и отфильтровали с помощью фильтра «белая лента». Из полученного фильтрата отобрали пипеткой по 40 мл и внесли в мерные колбы на 50 мл. В каждую колбу добавили по 0,5 мл HCl 1:1, 1 мл йодной воды, 2 мл аммиачного водного раствора, 1 мл диметилглиоксима и довели до метки дистиллированной водой. После перемешивания измерили оптическую плотность с параметрами, как и в градуировочном графике. Оптическую плотность измеряли по 3 раза и вычислили среднее арифметическое значение. По градуировочному графику, с помощью уравнения регрессии $y=a+bx$, где a и

b – коэффициенты регрессии, вычислили концентрацию ионов Ni^{2+} в исследуемых растворах в ммоль/л. Построили график зависимости концентрации ионов Ni^{2+} от времени.

Методика Исследования изотермы адсорбции ионов Ni^{2+}

Для построения изотермы адсорбции брали растворы с концентрацией 0,02; 0,07; 0,10; 0,14; 0,17; 0,24; 0,68; 1,02; 1,36 ммоль/л ионов Ni^{2+} , объемом в 50 мл, помещали адсорбент массой 1 г и проводили адсорбцию в течении 30 минут при температуре 21 °С. После выдержки заданного времени растворы фильтровали через “белый фильтр”. 40 мл отфильтрованного раствора отбирали пипеткой и переносили в мерную колбу на 50 мл, добавляли 0,5 мл HCl 1:1, 1 мл йодной воды, 2 мл аммиачного водного раствора, 1 мл диметилглиоксима и довели до метки дистиллированной водой. Определяли оптическую плотность с параметрами, как в градуировочном графике. Концентрацию ионов Ni^{2+} вычисляли по уравнению регрессии из градуировочного графика. Расчёт адсорбционной ёмкости проводили по формуле $A = \frac{C_u - C_k}{m} \cdot V$, в которой C_u и C_k – исходная и конечная концентрация иона металла в растворе, мг/л; V – объём раствора, л; m – навеска адсорбента, г.

2.4 Методика исследования адсорбции метиленового голубого

Приготовление стандартного раствора

0,5 г метиленового голубого растворили в 1 л воды.

Концентрация полученного раствора равна 1,563 ммоль/л.

Построение градуировочного графика

Оптическую плотность приготовленных растворов определить при длине волны 663 нм в кювете с $l=1$ см на спектрофотометре СФ 56. Раствор сравнения дистиллированная вода. Оптическую плотность для каждого эталонного раствора измерить 3 раза и вычислить среднее арифметическое.

По полученным результатам построили график $A=f(C)$, где ось ординат – оптическая плотность, а ось абсцисс – концентрация эталлонных растворов в ммоль/л (рис. 2.3).

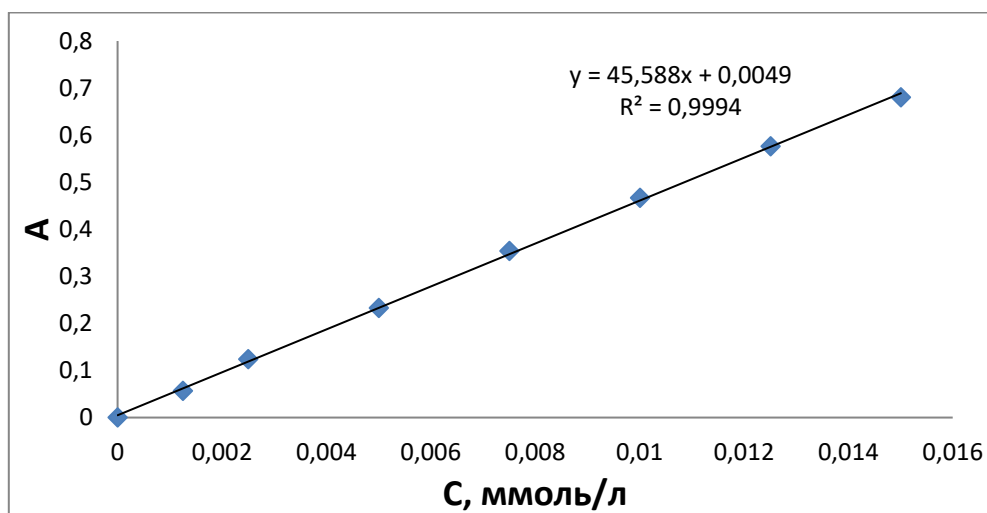


Рис. 2.3. График зависимости оптической плотности от концентрации метиленового голубого

Кинетика адсорбции метиленового голубого

По 0,1 г адсорбента поместили в каждую из 5 конических колб, добавили по 100 мл модельного раствора с концентрацией метиленового голубого 0,469 ммоль/л, приготовленного из стандартного раствора и зафиксировали продолжительность адсорбции в течение 1, 5, 30, 45, 60, 120, 180 минут и 24 часов. После выдержки заданного времени растворы перемешали и отфильтровали с помощью фильтра «белая лента». Фильтр «белая лента» не подходит для фильтрации метиленового голубого по причине крупных молекул красителя, которые удерживаются в порах фильтра и не проходят полностью давая не точный результат. Так как центрифуга вышла из строя, пришлось пользоваться фильтром и вводить на него поправку Π как отношение оптической плотности без использования фильтра A_0 , к оптической плотности с использованием фильтра A_{ϕ} , $\Pi = A_0/A_{\phi}$. Из полученных измерений $\Pi = 1,265$. После фильтрования измерили оптическую плотность с параметрами, как и в градуировочном графике. Оптическую плотность измеряли по 3 раза и вычислили среднее

арифметическое значение. Умножая на поправку П, получили истинное значение оптической плотности. По градуировочному графику, с помощью уравнения регрессии $y=a+bx$, где a и b – коэффициенты регрессии, вычислили концентрацию метиленовго голубого в исследуемых растворах в ммоль/л. Построили график зависимости концентрации метиленового голубого от времени.

Методика исследования изотермы адсорбции метиленового голубого

Для построения изотермы адсорбции брали растворы с концентрацией 0,02; 0,03; 0,8; 0,16; 0,23; 0,47 ммоль/л метиленового голубого, объёмом в 50 мл, помещали адсорбент массой 0,1 г и проводили адсорбцию в течении 3 часов при температуре 23 °С. После выдержки заданного времени растворы фильтровали через “белый фильтр”. Определяли оптическую плотность с параметрами, как в градуировочном графике. Умножая на поправку П, получили истинное значение оптической плотности. Концентрацию метиленового голубого вычисляли по уравнению регрессии из градуировочного графика. Расчёт адсорбционной ёмкости проводили по формуле $A = \frac{C_u - C_k}{m} \cdot V$, в которой C_u и C_k – исходная и конечная концентрация иона металла в растворе, мг/л; V – объём раствора, л; m – навеска адсорбента, г.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Морфологические изменения материалов на основе полиэтилентерефталата: бутылка из ПЭТ и форсунка охлаждения поршня двигателя автомобиля КАМАЗ “Cummins 6iSBE”

В таблице 3.1 приведены результаты морфологических и структурных изменений. Нагревание ПЭТ в виде тары и неметаллической части детали двигателя “Cummins 6iSBE” автомобиля КАМАЗ. Нагрев проводили в лабораторной муфельной печи марки UMEGA с газоотводной системой, со скоростью нагревания 5 °С в минуту.

Таблица 3.1.

Морфологические изменения форсунки охлаждения поршня двигателя автомобиля КАМАЗ “Cummins 6iSBE” и бутылки ПЭТ

№	Температура, °С	Бутылка ПЭТ	Деталь двигателя КАМАЗ “Cummins 6iSBE”
1	20	Начало эксперимента	Начало эксперимента
2	90	Начало деформации	Без изменений
3	220	Продолжение деформации	Без изменений
4	230	Продолжение деформации	Появление специфического запаха
5	240	Появление специфического запаха	Без изменений
6	250	Продолжение деформации	Пожелтение края детали
7	260	Начало размягчения, изменение цвета	Начало размягчения, распространение пожелтения
8	270	Изменение цвета, почернение	Пожелтение всей детали, продолжение размягчения
9	280	Начало перехода в жидкую фазу	Почернение края детали, край образца коснулся поверхности керамической подложки
10	290	Продолжение почернения	Продолжение размягчения
11	300	Продолжение почернения	Полное почернение образца, растекание по поверхности керамической подложки

Нагревание ПЭТ приводит к его постепенной деформации, с последующим полным размягчением и обугливанием. Экспериментально зафиксировано, начало деформации ПЭТ при 100°C. При достижении температуры 250°C происходило размягчение и пожелтение всех испытуемых образцов. К 270 °С образцы почернели и начали переходить в жидкое состояние.

3.2 Определение гранулометрического состава образцов, полученных пиролизом ПЭТ

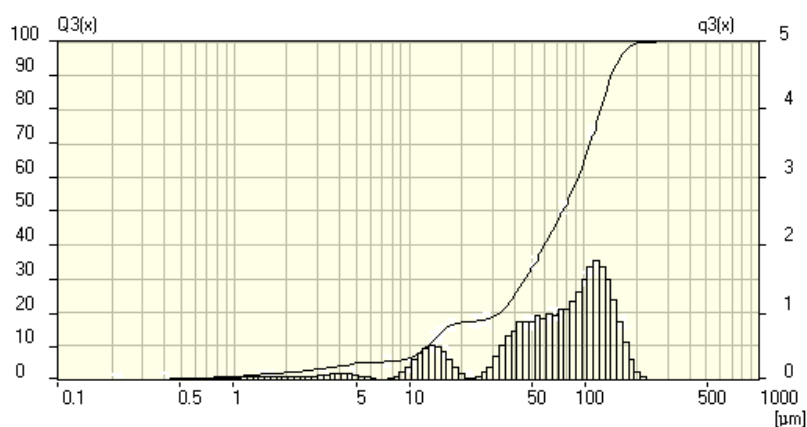


Рис. 3.1. Распределение микрочастиц образца по размерам «Угольный адсорбент»

Интегральная кривая и гистограмма: интегральная кривая в координатах $Q3(x)=f(\mu\text{m})$ (левая шкала) - каждая точка на кривой, сколько % образца имеет размер частиц меньше либо равно данному. Гистограмма в координатах $q3(x)=f(\mu\text{m})$ (правая шкала) - количество образца с данным размером частиц.

Установлено, что средний размер частиц составляет 78,17 мкм, арифметическое значение – 78,17 мкм.

3.3 Исследование адсорбции ионов Fe^{3+} продуктами пиролиза ПЭТ

После выдерживания 24 часового контакта продуктов пиролиза ПЭТ с модельным раствором концентрация ионов Fe^{3+} снизилась с 5 мг/л до 0,56 мг/л. Что не удовлетворяет требованиям о предельно допустимой

концентрации. Для снижения ионов Fe^{3+} до предельно допустимой концентрации было решено изменить соотношение сорбат : сорбент, в пользу массы сорбента, увеличив её в 2 раза. Адсорбции ионов Fe^{3+} в течении 24 часов с массой адсорбента 2 г позволила снизить концентрацию ионов Fe^{3+} с 5 мг/л до 0,293, что соответствует требованиям значений ПДК.

По полученным данным после проведения кинетики адсорбции по предложенной методике получили результаты, которые представлены в виде графической зависимости на рис. 3.2.

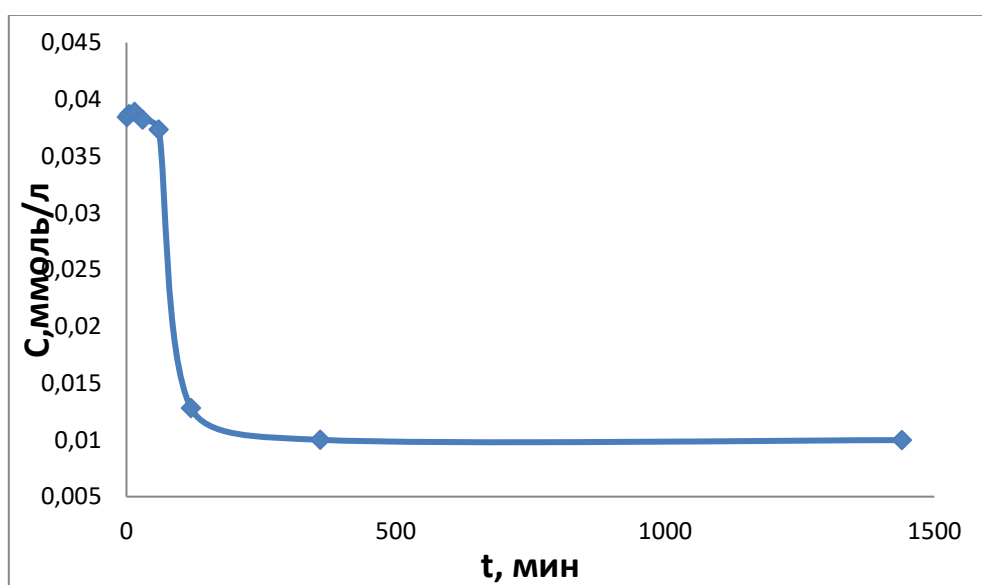


Рис. 3.2. Изменение концентрации ионов Fe^{3+} во времени

С помощью графика (рис. 3.2) определено время, при котором устанавливается адсорбционное равновесие (360 мин.). Это время используется для построения изотермы адсорбции ионов Fe^{3+} (рис. 3.3).

По методике построения изотермы адсорбции ионов Fe^{3+} получили следующие результаты:

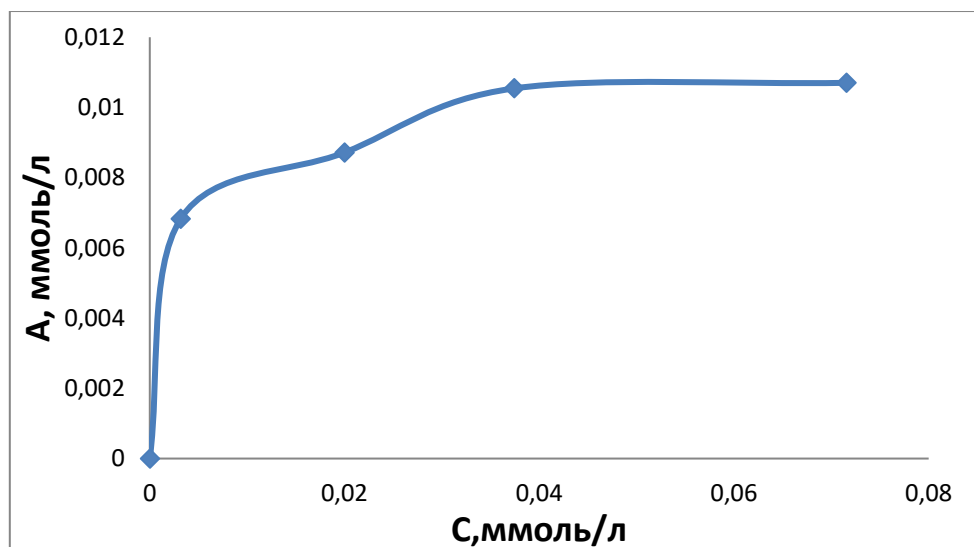


Рис. 3.3. Изотерма адсорбции ионов Fe^{3+} , температура 21 °С

Провели линеаризацию изотермы по Ленгмюру $1/A=f(1/C)$ и Фрейндлиху $\ln A=f(\ln C)$.

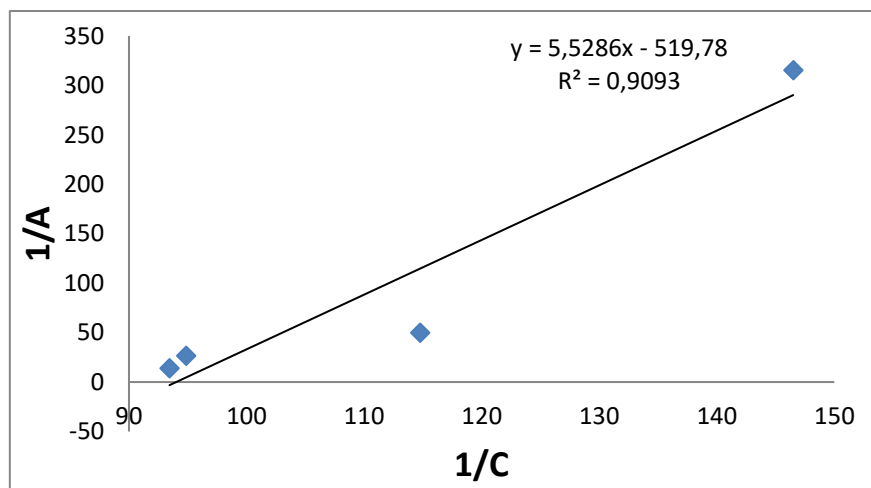


Рис. 3.4. Изотерма в линейном виде по Ленгмюру

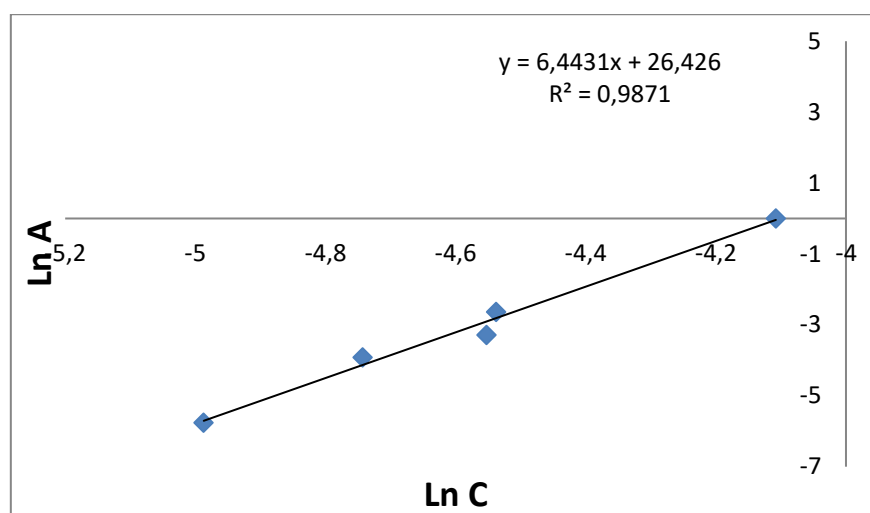


Рис. 3.5. Изотерма в линейном виде по Фрейндлиху

Данный вид адсорбции лучше описывается моделью Фрейндлиха, так как коэффициент корреляции в случае линеаризации по Фрейндлиху больше. С помощью этого заключения можно сделать вывод о неоднородной поверхности адсорбента и рассчитать его адсорбционную ёмкость.

3.4 Исследование адсорбции ионов Ni^{2+} продуктами пиролиза ПЭТ

По полученным данным после проведения кинетики адсорбции по предложенной методике получили следующие результаты, которые представлены в виде графической зависимости на рис. 3.6.

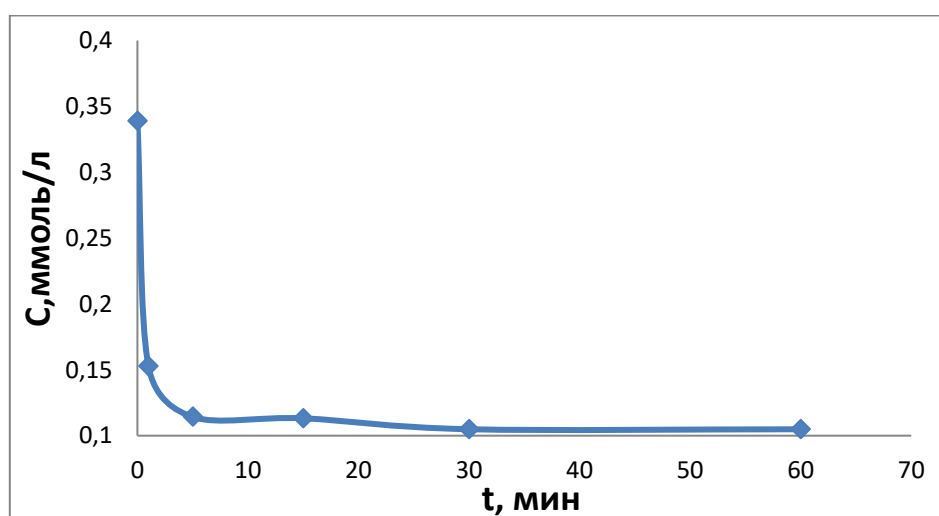


Рис. 3.6. Изменение концентрации ионов Ni^{2+} во времени.

С помощью графика (рис. 3.6) определено время, при котором устанавливается адсорбционное равновесие (30 мин.), которое будет использовано при построении изотермы адсорбции (рис. 3.7).

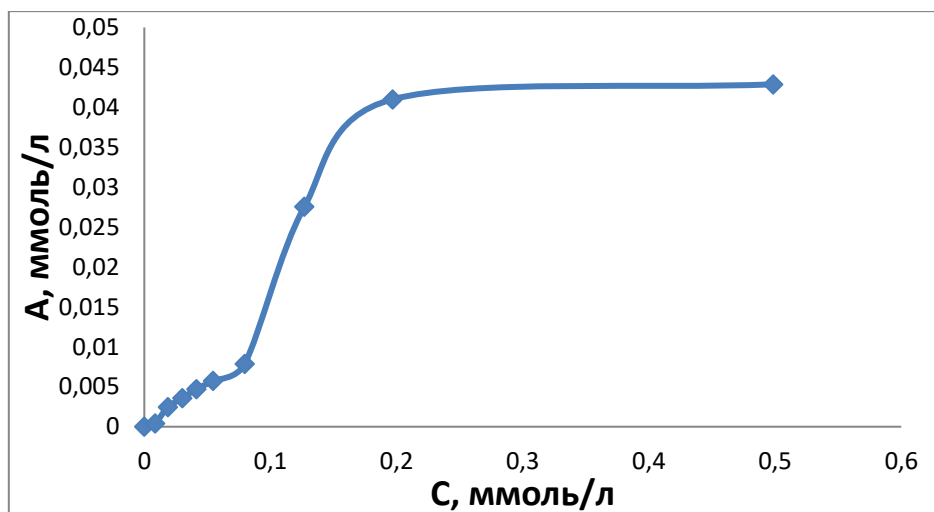


Рис. 3.7. Изотерма адсорбции ионов Ni^{2+} , температура 21°C

Провели линеаризацию изотермы по Ленгмюру $1/A=f(1/C)$ и Фрейндлиху $\ln A=f(\ln C)$.

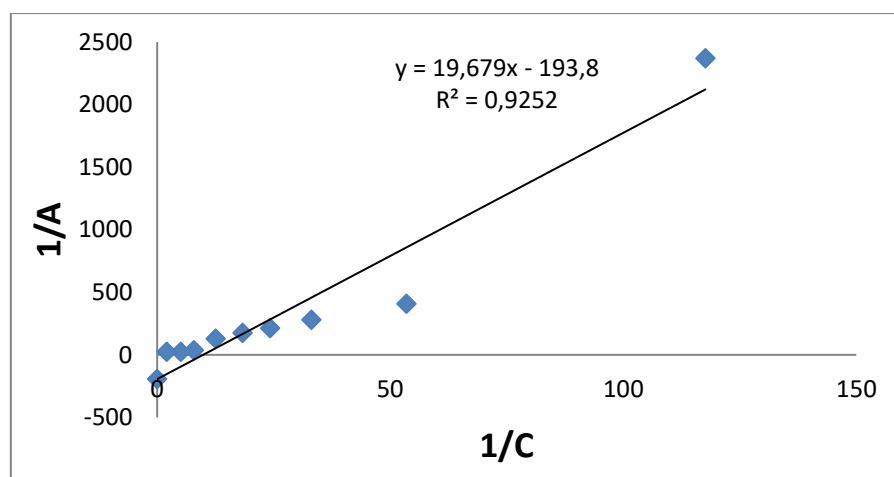


Рис. 3.8. Изотерма в линейном виде по Ленгмюру

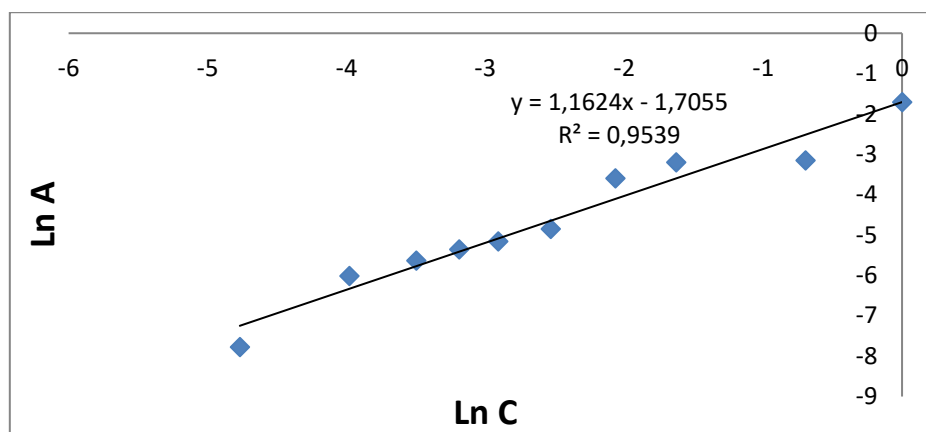


Рис. 3.9. Изотерма в линейном виде по Фрейндлиху

Данный вид адсорбции лучше описывается моделью Фрейндлиха, так как коэффициент корреляции в случае линеаризации по Фрейндлиху больше. С помощью этого заключения можно сделать вывод о неоднородной поверхности адсорбента и рассчитать его адсорбционную ёмкость.

3.5 Исследование адсорбции метиленового голубого продуктами пиролиза ПЭТ

По полученным данным после проведения кинетики адсорбции по предложенной методике получили следующие результаты, которые представлены в виде графической зависимости на рис. 3.10.

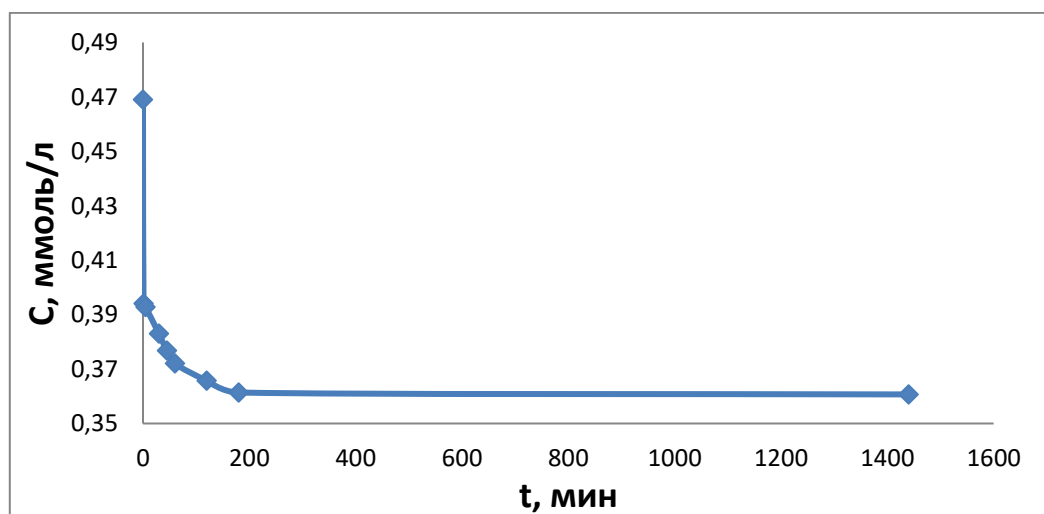


Рис. 3.10. Изменение концентрации метиленового голубого во времени

С помощью графика (рис. 3.10) определено время, при котором устанавливается адсорбционное равновесие (3 часа.), которое используется при построении изотермы адсорбции (рис. 3.11).

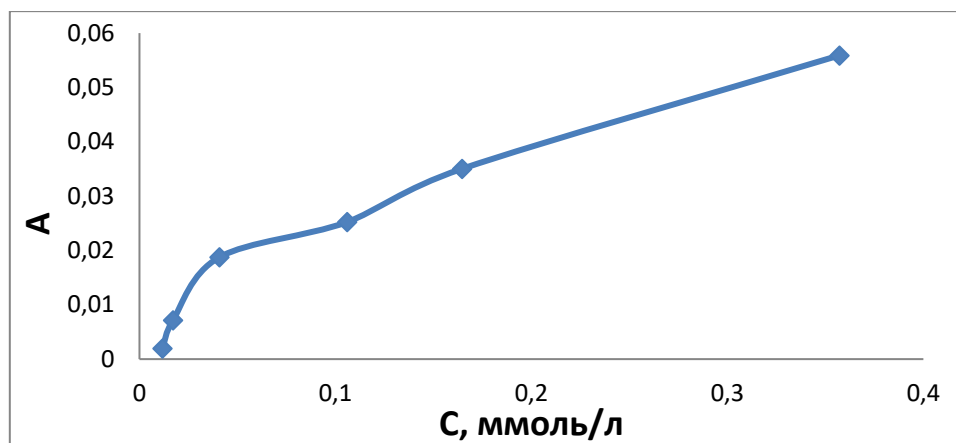


Рис. 3.11. Изотерма адсорбции метиленового голубого, температура 23°C

Провели линеаризацию изотермы по Ленгмюру $1/A=f(1/C)$ и Фрейндлиху $\ln A=f(\ln C)$.

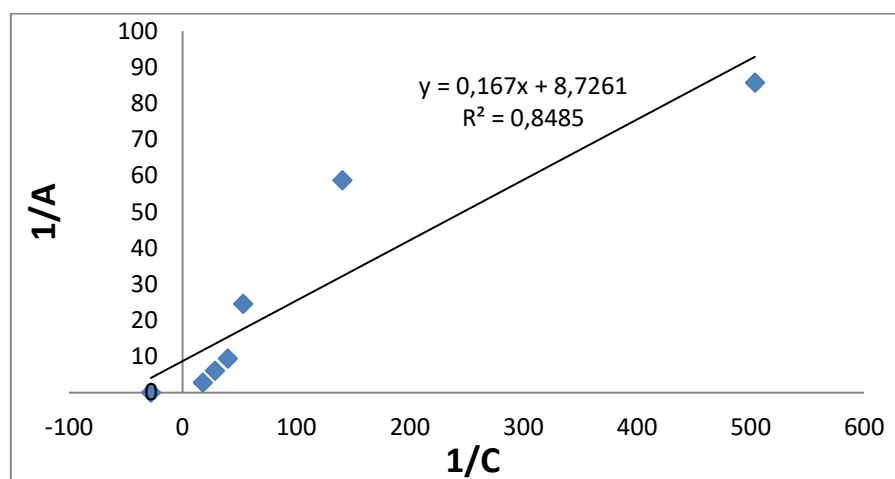


Рис. 3.12. Изотерма в линейном виде по Ленгмюру

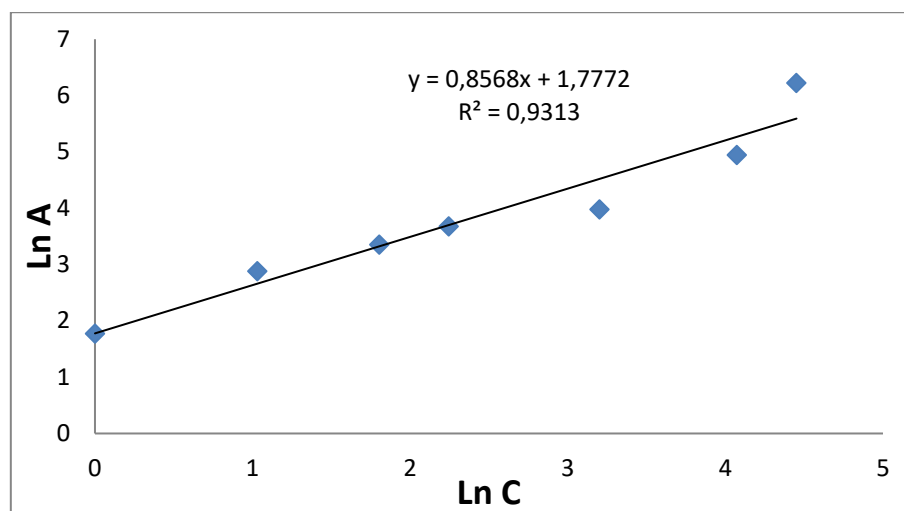


Рис. 3.13. Изотерма в линейном виде по Фрейндлиху

Данный вид адсорбции лучше описывается моделью Фрейндлиха, так как коэффициент корреляции в случае линеаризации по Фрейндлиху больше. С помощью этого заключения можно сделать вывод о неоднородной поверхности адсорбента и рассчитать его адсорбционную ёмкость.

3.6 Рассчёт адсорбционной ёмкости адсорбентов

Уравнение Фрейндлиха имеет вид $x/m = K + C^n$, где x – количество адсорбированного вещества в моль, m – масса адсорбента, K и n – постоянные. В линейном виде $\ln A = \ln K + n \ln C$. Постоянные K и n можно найти графическим методом, где экстраполяция прямой до оси ординат даёт отрезок, равный $\ln K$; а $n = \tan \alpha$ – тангенсу угла наклона. Из уравнения регрессии $y = a + bx$, $a = \ln K$, а $b = n$. С помощью найденных постоянных можно рассчитать сорбционную ёмкость образцов по отношению к определённому адсорбату. Результаты расчётов представлены на таблице 3.2.

Таблица 3.2.

Расчёт адсорбционной ёмкости адсорбента по отношению к адсорбату

Адсорбат	$\ln K$	n	x/m , ммоль/л
Ионы Fe^{3+}	6,433	26,42	1,68
Ионы Ni^{2+}	1,162	-1,705	0,033
Метиленовый голубой	0,856	1,777	0,265

ВЫВОДЫ

1. Доказано, что из бытовых отходов ПЭТ возможно получение сорбционно-активного материала для очистки природных, технических и сточных вод, от ионов Fe^{3+} , что весьма актуально как для Белгородской области, так и для РФ в целом.

2. Выявлено, что адсорбционная ёмкость экспериментальных образцов по адсорбции ионов Fe^{3+} составляет 1,68 ммоль/г, а снижение концентрации ионов Fe^{3+} при использовании разработанного адсорбента взятого с массой 2 г происходит с 5 мг/л до 0,293 мг/л за сутки. Адсорбционная ёмкость по адсорбции ионов Ni^{2+} 0,033 ммоль/г, снижение концентрации ионов Ni^{2+} при использовании разработанного адсорбента взятого с массой 1 г происходит с 6 мг/л до 1,785 мг/л за сутки. Адсорбционная ёмкость метиленового голубого 0,265 мкмоль/г, снижение концентрации метиленового голубого при использовании разработанного адсорбента взятого с массой 0,1 г происходит с 5 мг/л до 3,743 мг/л за 24 часа.

3. Установлено, что при заданном соотношении сорбат : сорбент адсорбция метиленового голубого на поверхности адсорбента, полученного пиролизом материалов на основе полиэтилентерефталата, проходит неэффективно.

4. Выявлено, что адсорбенты, полученные пиролизом материалов на основе полиэтилентерефталата, при заданном соотношении сорбат : сорбент не снижают концентрацию ионов Ni^{2+} до значения ПДК, поэтому для снижения концентраций ионов до предельно допустимых значений необходимо изменить отношение сорбат : сорбент, в пользу увеличения массы адсорбента.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марк Г. Наука и человечество // Международный ежегодник: Знание, 1976. 400 с.
2. Закирова Л.Ю., Хакимуллин Ю.Н. Химия и физика полимеров, часть 1, учебное пособие. Казань: КНИТУ 2012. 102 с.
3. Жмыхов А.Н., Гальбрайт Л.С., Акулич А.В., Щербина Л.А., Сорокин Ф.А. Процессы и оборудования производства волокнистых и плёночных материалов. Минск: “Вышэйшая школа”, 2013. 592 с.
4. Кобраков К.И., Золина Л.И. Разработка технологии изготовления бактерицидных и бактериологических текстильных материалов и изделий из натуральных и синтетических волокон модифицированных наноразмерными частицами серебра / М.: ЦВК “Экспоцентр”, 2018. 290 с.
5. Курамшин А. Элементы: замечательный сон профессора Менделеева. Litres, 2019. 450 с.
6. Клинков А.С., Беляев П.С. Рециклинг и утилизация тары и упаковки: учеб. Пособие Тамбов: Тамб. гос. техн. ун-та, 2010. 112 с.
7. Гуль В.Е. Структура и механические свойства полимеров. Москва: Высшая школа, 1966. 320 с.
8. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. Москва: Химия, 1975. 420 с.
9. Захарченко В.Н. Коллоидная химия. Москва: Высшая школа 1989. 240 с.
10. Яшкарлова М.Г. Полимерные комплексы: получение, свойства, применение. Семипалатинск, 2003. 285 с.
11. Одесс В.И. Вторичные ресурсы: хозяйственный механизм использования. М. : Экономика, 1988. 160 с.
12. Каракеян В.И. Процессы и аппараты защиты окружающей среды часть 2. Учебник и практикум для академического бакалавриата. М. Юрайт, 2018. 314 с.

13. Супруи Л.В., Ромащенко С.В. Анализ и решение проблемы утилизации и вторичной переработки полиэтилентерефталата(ПЭТ) отходов в городе Томске // Вестник науки Сибири. 2012. № 4 С.107–113.
14. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров / Перевод с английского. Москва: «Мир»,1967. 287 с.
15. Конкин А.А. Термо-жаростойкие и негорючие волокна. Москва: Химия, 1978. 424 с.
16. Сыч Н.В., Пористая структура активных углей, полученных из ПЭТ-отходов, предварительно импрегнированных соединениями серы // ЖПХ. – 2008. – Т. 81, Вып. 6 – С. 1009-1013
17. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М. : Металлургия, 2000. 352 с.
18. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение / пер. с нем. Л.: Химия, 1984. 215 с.
19. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. Москва: Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 2011. С.20
20. Везенцев А.И., Горбунова Н.М. Композиционные материалы на основе монтмориллонита и полиэтилена // Фундаментальные и прикладные исследования молодых ученых в области получения композитных материалов нового поколения. Материалы национального молодежного научного симпозиума. - Воронеж: Вып. 1. 2018. - С.159–162.
21. Левин В.С., Коростелев В.И. Вторичное использование полимерных материалов / Под редакцией Любешкиной Е.Г. М.: Химия, 1985. 192 с.
22. Штарке Л. Использование промышленных и бытовых отходов пластмасс. Л.: Химия, 1987. 176 с.
23. Евменов С.Д., Силицин Е.Б., Смирнов А.В. Исследование процесса получения, вторичного полиэтилентерефталата и композиционных материалов на его основе // Химическая технология 2012. Т 20. № 4 С.62–65.

24. Везенцев А.И., Нгуен Хоай Тъяу, Соколовский П.В., Буханов В.Д., Милютин В.В., Конькова Т.В., Алехина М.Б. Композиционный сорбент на основе минерального и растительного сырья // Сорбционные и хроматографические процессы 2014. Т. 15. Вып. 1 С.127–133

25. Sokolovskiy P.V., Peristiy V.A., Buhanov V.D. Comparative Assessment of Carbonic Sorbents' Capability to Purify Water Solutions from Ions of Lead and Copper (I) // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. № 5(5). 2014. P.1560 –1563.

26. Трубачева Л.В., Лоханина С.Ю., Кошечева О.О. Исследование возможности определения низких концентраций ионов Fe^{3+} в природных водах фотометрическим методом в присутствии сульфосалициловой кислоты. // Вестник удмуртского университета. Вып. 1. 2010. С. 68-73