

**Adzhiev Anatoli Khabasovich** – High-mountain Geophysical Institute; e-mail: vgikbr@yandex.ru; 2, Lenin's avenue, Nalchik, 360030, KBR; phone: +78662471419, fax: +78662402484; dr. of phys.-math. sc.; professor; the head of natural phenomena department.

**Kuliev Dalkhat Daniyalovich** – e-mail: vgikbr@yandex.ru; senior staff scientist of natural phenomena department.

**Kazakova Saniya Takhirovna** – e-mail: saniya\_07@mail.ru; postgraduate student.

**Malkandueva Lianna Muhadinovna** – e-mail: lmalkandu@mail.ru; competitor.

**Kupovykh Gennady Vladimirovich** – Southern Federal University; e-mail: kupovykh@sfedu.ru; 44, Nekrasovsky street, Taganrog, 347928, Russia; phone: +78634271636, fax: +78634371705; the department of higher mathematics; head of department; dr. of phys.-math. sc.; professor.

УДК 628:661

**Е.А. Бухарова, Е.А. Татаринцева, Л.Н. Ольшанская**

### **ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЕНТА ИЗ ОТХОДОВ ТЕРМОПЛАСТОВ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ**

*Для достижения цели обеспечения экологической безопасности необходимо решить задачи, среди которых предупреждение загрязнения водных ресурсов и сокращение объемов накопления отходов наиболее актуальны. Эффективные и доступные сорбенты можно изготавливать из вторичных полимеров, что позволит решить две задачи: очистку воды и утилизацию отходов. В связи с этим актуальной является задача создания новых дешевых сорбционных материалов на основе отходов пластмасс для защиты гидросферы. Целью работы является исследование сорбционных свойств материала из отходов полиэтилентерефталата, применение которого возможно на предприятиях для очистки сточных вод от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов. В результате проведенной работы изучены сорбционные свойства материала на основе вторичного полиэтилентерефталата. Установлено, что сорбент обладает высокой эффективностью очистки воды от нефтепродуктов (99 %) и ионов тяжелых металлов в сточных водах ( $Cu^{2+} = 80\%$ ,  $Pb^{2+} = 78\%$ ), что позволяет нам рекомендовать его в качестве сорбционного материала для очистки сточных вод.*

*Отходы термопластов; утилизация отходов; сорбция; сорбционные материалы; очистка вод от нефтепродуктов и тяжелых металлов.*

**E.A. Bukharova, E.A. Tatarintseva, L.N. Olshanskaja**

### **THE APPLICATION OF SORBENTS FROM THERMOPLASTIC WASTES TO PROVIDE ECOLOGICAL SAFETY OF WATER BODIES**

*It is necessary to solve the most actual problems for succeeding in ensuring of ecological safety, including the prevention of pollution of water resources and the volume reduce of waste accumulation. Efficient and low-cost sorbents can be produced from recyclable polymers. It can help to solve two problems: the water purification and the recycling of wastes. Because of it the most actual problem is to make new low-cost materials from recyclable plastics to protect the hydrosphere. The aim of the work is to study the sorption properties of the material from the PET wastes, which may be used on a factory of wastewater purification from oil products and heavy metal ions. As a result of the work the sorption properties of the material based on recycled PET were studied. It was found out that the sorbent has a high performance of water purification from oil products (99%) and heavy metal ions ( $Cu^{2+} = 80\%$ ,  $Pb^{2+} = 78\%$ ). So we can recommend it as a sorption material for wastewater purification.*

*Thermoplastic wastes; recycling, sorption; sorption materials; wastewater purification from oil products and heavy metals.*

**Введение.** Экологическая безопасность выступает основой сохранения природных систем от угроз, возникающих в результате антропогенных воздействий на окружающую среду.

Результатом человеческой деятельности является образование отходов. Вклад России в образование пластиковых отходов составляет около одного миллиона тонн в год [1]. Вместе с тем многие из них могут использоваться как вторичные ресурсы, например при производстве сорбционных материалов для очистки загрязненных сточных вод. Среди *многочисленных антропогенных поллютантов* наиболее серьезную опасность представляют нефти и нефтепродукты, а также ионы тяжелых металлов в силу резко выраженного отрицательного воздействия на гидросферу.

Для достижения цели обеспечения экологической безопасности необходимо решить задачи, среди которых предупреждение загрязнения водных ресурсов и сокращение объемов накопления промышленных и бытовых отходов наиболее актуальны.

Эффективные и доступные сорбенты можно изготавливать из вторичного сырья, например из отходов полимеров, что позволит решить две задачи: очистку воды и утилизацию отходов. Использование отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ) при создании новых сорбентов, обладающих высокой эффективностью и низкой стоимостью, для очистки вод очень перспективно. Эти материалы доступны, легко перерабатываются, модифицируются, отличаются высокими показателями физико-химических свойств [2].

Из многочисленных методов очистки воды наиболее перспективным считается сорбционный метод, позволяющий эффективно производить очистку воды от загрязняющих веществ различной природы [3].

Сорбционный материал представляет собой мелкодисперсный порошок, полученный осаждением из раствора ВПЭТ в системе бензиловый спирт- дибutilлфталат [4]. Характеристика сорбента представлена в табл. 1.

Таблица 1

**Характеристика сорбента**

Размер частиц	15–80 мкм (95%)
Удельная поверхность	20,4 м <sup>2</sup> /г
Радиус пор	1,6–50 нм (90 % мезопоры)
Активность по йоду, %	28
Активность по метиленовому голубому, мг/г	160

Индивидуальной характеристикой сорбента может служить его ИК-спектр, позволяющий установить наличие определенных структурных фрагментов. Так, в ИК-спектре (рис. 1) возникновение ярко выраженной полосы при 3436 см<sup>-1</sup> свидетельствует о появлении в полимерном сорбенте заметного количества ОН-групп, среди которых могут быть и гидроксильные группы, входящие в состав карбоксильных. Присутствие карбоксильных групп подтверждается валентными колебаниями связей О–Н и С=О (3436 и 1723 см<sup>-1</sup> соответственно).

При сравнении спектров поглощения ВПЭТ и сорбента на его основе обнаружено, что в промышленном ПЭТ присутствуют группы в основном сложноэфирного происхождения (1725 см<sup>-1</sup>), а в ИК-спектре сорбента на основе ПЭТ про-

исходит наложение пиков поглощения, соответствующих  $>C=O$  группам различного происхождения вследствие накопления концевых карбоксильных групп. В свою очередь это приводит к увеличению интенсивности пика [5].

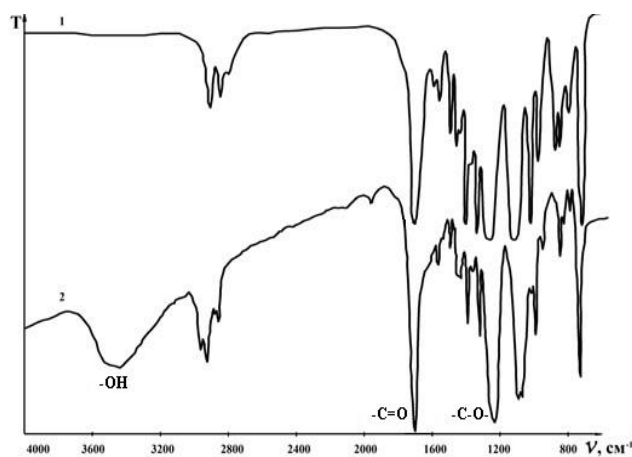


Рис. 1. ИК-спектры: 1 – ВПЭТ; 2 – сорбент

Количество карбоксильных групп сорбента определяли методом Боэма, который основан на различной кислотности функциональных групп с применением анализатора жидкости «Эксперт-001» для потенциометрической фиксации конечной точки титрования. Количество функциональных групп при концентрации сорбента 1 % (масс.) составляет 2,19 мг-экв/г  $COOH$ -групп и 0,37 мг-экв/г  $OH$ -групп.

**Результаты и обсуждение.** Исследованы сорбционные свойства материала и эффективность очистки воды от нефтепродуктов (НП) в статических условиях. Статические условия предусматривают временный контакт фаз при перемешивании с последующим их разделением. Концентрацию измеряли методом инфракрасной спектроскопии на приборе «КН-2М».

Известно, что ПЭТ гидрофобный полимер (водопоглощение 0,3 %), имеющий, как и нефтепродукты, малое сродство к воде. При добавлении сорбента происходит налипание НП на частицы полимера, образуя глобулы [6]. Сорбция нефтепродуктов в статических условиях на модельных растворах протекает по физическому механизму, который можно представить в виде гидрофобного взаимодействия частиц сорбента и НП, что подтверждается типом изотермы сорбции, которая относится к типу II по теории БЭТ [7] и свидетельствует о полимолекулярном процессе адсорбции, рис. 2.

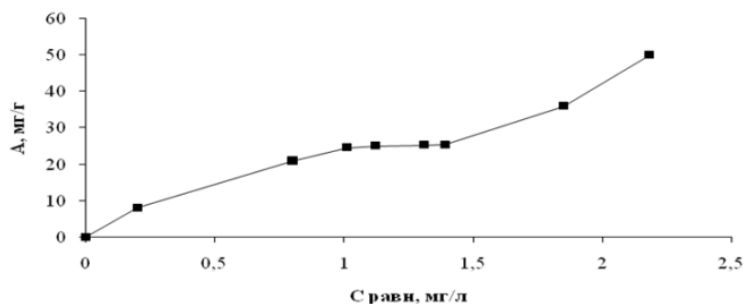


Рис. 2. Изотерма сорбции НП на модельных растворах

Экспериментально установлено, что достаточная масса сорбента для очистки воды от НП составляет 0,5 г/100 мл, эффективность очистки при этом – 99 %.

Важнейшей характеристикой сорбционной очистки является кинетика процесса [3]. На рис. 3 представлена кинетическая кривая сорбции НП на исследуемом сорбенте. Экспериментально установлено, что наибольшая скорость сорбции отмечается в первые 10 мин, затем скорость сорбции уменьшается.

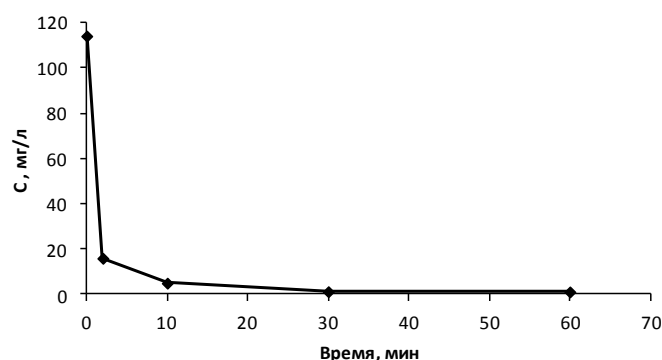
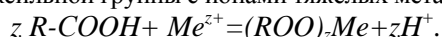


Рис. 3. Кинетическая зависимость снижения концентрации НП на модельных растворах

Получена зависимость сорбции нефтепродуктов от значения pH исходных растворов. Установлено, что оптимальное значение pH при сорбции НП соответствует 8 единицам.

Влияние температуры на сорбцию НП неоднозначно. Проникновение молекул сорбата в поры сорбента зависит от кинетической энергии молекул. При достаточной энергии (температуре) молекулы НП проникают в мезопоры, т. е. сорбционная емкость повышается с увеличением температуры. В то же время физическая сорбция (как любой экзотермический процесс) с увеличением температуры замедляется [3]. Результаты исследования показали, что оптимальная температура сорбции составляет 25–45 °С. При дальнейшем увеличении температуры наблюдается уменьшение сорбции, что говорит о преобладании физической адсорбции над химической.

Изучалась сорбция ионов тяжелых металлов (ИТМ) Pb(II) и Cu(II) из растворов. Присутствие активных функциональных групп позволило предположить возможное взаимодействие карбоксильной группы с ионами тяжелых металлов по схеме:



Для нахождения оптимальных параметров сорбции было изучено влияние температуры и pH на сорбцию ионов Pb(II) и Cu(II), рис. 4.

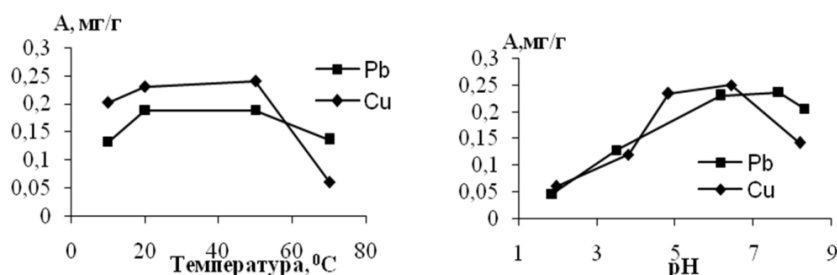


Рис. 4. Зависимость сорбции ионов Pb(II) и Cu(II) от температуры и pH

С увеличением температуры происходит рост сорбционной емкости за счет активации поверхности сорбента. При дальнейшем увеличении температуры происходит десорбция, что влечет за собой уменьшение сорбционной емкости [3].

Степень извлечения для Pb(II) максимальна при pH = 6–8, для Cu(II) при pH = 5–6,5. При таких значениях pH ионы находятся в растворах в форме  $Pb(OH)^+$  и  $Cu(OH)^+$ , которые сорбируются на исследуемом материале. При более высоких значениях pH сорбция уменьшается, что связано с появлением в растворе гидролизированных форм  $Pb(OH)_2$  и  $Cu(OH)_2$  [8].

Полученные данные позволяют выбрать оптимальные условия для определения кинетики сорбции ИТМ полимерным сорбентом. Показано, что резкое увеличение сорбционной емкости в первые минуты сорбции обусловлено началом контакта фаз сорбент-сорбат, когда существенную роль играет взаимодействие ИТМ с поверхностью исследуемого полимерного материала. Дальнейшее увеличение сорбционной емкости связано с проникновением ИТМ в доступные по размерам поры сорбента. Установлено, что сорбционное равновесие наступает за 30 мин, дальнейшее увеличение времени сорбции нецелесообразно.

Для определения параметров, характеризующих сорбционную емкость изучаемого сорбента, были получены изотермы сорбции ионов Pb(II) и Cu(II), рис. 5.

По классификации БЭТ изотермы сорбции ионов Pb(II) и Cu(II) полимерным сорбентом на основе ПЭТ относятся к 1 типу.

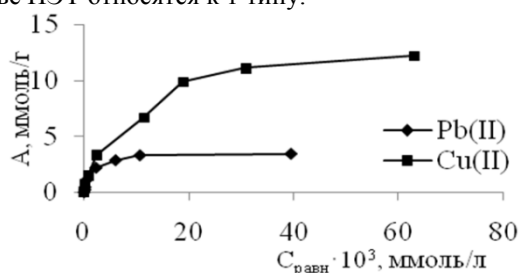


Рис. 5. Изотермы сорбции Pb(II) и Cu(II)

Эффективность очистки ( $\mathcal{E}$ , %) показывает долю абсолютного количества вещества, которое улавливается сорбентом и дает достаточно полное представление о характере процесса. Данный показатель является важным критерием при определении оптимальных условий процесса сорбции и рассчитывается по следующей формуле:

$$\mathcal{E} = \frac{C_{нач} - C_{кон}}{C_{нач}} \times 100,$$

где  $C_{нач}$  — исходная концентрация в растворе, мг/л;  $C_{кон}$  — остаточная концентрация, мг/л.

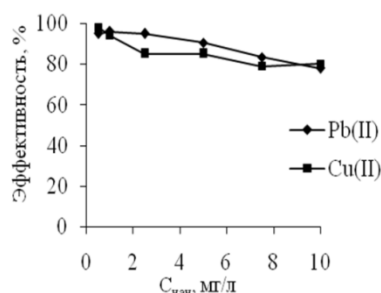


Рис. 6. Зависимость эффективности очистки от исходной концентрации ИТМ

Эффективность очистки (рис. 6) при начальной концентрации ионов 10 мг/л составила для меди 80 %, для свинца 78 %.

**Заключение.** В результате проведенной работы изучены сорбционные свойства материала на основе ВПЭТ. Установлено, что сорбент обладает высокой эффективностью очистки воды от нефтепродуктов (99 %) и ионов тяжелых металлов в сточных водах ( $\text{Cu}^{2+}$  = 80 %,  $\text{Pb}^{2+}$  = 78 %).

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Карпенко А.В., Татаринцева Е.А., Ольшанская Л.Н., Шайхиев И.Г. Изучение сорбционных свойств материалов из отходов термопластов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 13. – С. 99-101.
2. Вторичная переработка пластмасс / Под ред. Франческо Ла Мантии. – СПб.: Профессия, 2007. – 520 с.
3. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Химия. – Л., 1982. – 168 с.
4. Татаринцева Е.А., Бухарова Е.А., Ольшанская Л.Н. Сорбционный материал для очистки от нефтепродуктов // Экология и промышленность России. – 2014. – № 7. – С. 26-28.
5. Борукаев Т.А., Мурзаканова М.М., Алакаева З.Т., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. Твердофазная поликонденсация как способ изменения свойств вторичного полиэтилентерефталата // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 3. – URL: [www.science-education.ru/109-9280](http://www.science-education.ru/109-9280) (дата обращения 16.09.2014)
6. Веприкова Е.В., Терещенко Е.А., Чесноков Н.В., Щипко М.Л., Кузнецова Б.Н. Особенности очистки воды от нефтепродуктов с использованием нефтяных сорбентов, фильтрующих материалов и активных углей // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2010. – № 3. – С. 285-304.
7. Кужушкина И.И., Митрофанов А.Ю. Коллоидная химия. – Кемерово, 2009. – 185 с.
8. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.

#### REFERENCES

1. Karpenko A.V., Tatarintseva E.A., Ol'shanskaya L.N., Shaykhiev I.G. Izuchenie sorbtionnykh svoystv materialov iz otkhodov termoplastov [The study of sorption properties of materials from waste thermoplastics], *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Vestnik Kazansky Technological University], 2013, Vol. 16, No. 13, pp. 99-101.
2. Vtorichnaya pererabotka plastmass [Recycling plastics], Pod red. Franchesko La Mantii. St. Petersburg: Professiya, 2007, 520 p.
3. Smirnov A.D. Sorbtionnaya ochistka vody. Khimiya [Sorption purification of water. Chemistry]. Leningrad, 1982, 168 p.
4. Tatarintseva E.A., Bukharova E.A., Ol'shanskaya L.N. Sorbtionnyy material dlya ochistki ot nefteproduktov [Sorption material for purification from oil products], *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2014, No. 7, pp. 26-28.
5. Borukaev T.A., Murzakanova M.M., Alakaeva Z.T., Khashirova S.Yu., Mikitaev A.K. Tverdofaznaya polikondensatsiya kak sposob izmeneniya svoystv vtorichnogo polietilentereftalata [Solid-phase polycondensation as a way to change the properties of recycled polyethylene terephthalate], *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya* [Modern Problems of Science and Education], 2013, No. 3. Available at: [www.science-education.ru/109-9280](http://www.science-education.ru/109-9280) (Accessed 16 September 2014).
6. Veprikova E.V., Tereshchenko E.A., Chesnokov N.V., Shchipko M.L., Kuznetsova B.N. Osobennosti ochistki vody ot nefteproduktov s ispol'zovaniem neftyanykh sorbentov, fil'truyushchikh materialov i aktivnykh ugley [Features for purification of water from petroleum products using oil absorbents, filter materials and activated carbons], *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2010, No. 3, pp. 285-304.
7. Kukushkina I.I., Mitrofanov A.Yu. Kolloidnaya khimiya [Colloid Chemistry]. Kemerovo: 2009, 185 p.
8. Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya E.M. Gidroliz ionov metallov v razbavlennykh rastvorakh [Hydrolysis of metal ions in dilute solutions]. Moscow: Atomizdat, 1979, 192 p.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор В.В. Петров.

**Бухарова Екатерина Александровна** – ЭТИ (филиал) СГТУ им. Гагарина Ю.А.; e-mail: E.Buharova@bk.ru; 4100546, г. Саратов, ул. Политехническая, 44; тел.: 89372209124; зав. лабораторией «Промышленная экология»; аспирант.

**Татаринцева Елена Александровна** – e-mail: tatarinceva-elen@mail.ru; тел.: 89173278280; кафедра ЭКОС; к.т.н.; доцент.

**Ольшанская Любовь Николаевна** – e-mail: ecos\_123@mail.ru; кафедра ЭКОС; д.х.н.; профессор.

**Bukharova Ekaterina Aleksandrovna** – Federal State Budgetary Institution of Higher Professional Education «Saratov State Technical University» (Gagarin Yu.A. SSTU) Engels Technological Institute (branch); e-mail: E.Buharova@bk.ru; 44, Politekhnikeskaya street, Saratov, 410054, Russia; phone: 89372209124; head of analytical laboratory «Industrial ecology»; postgraduate student.

**Tatarintseva Elena Aleksandrovna** – e-mail: tatarinceva-elen@mail.ru; phone: 89173278280; the department of ecology and protection of environment; cand. of eng. sc.; associate professor.

**Olshanskaja Lyubov Nikolaevna** – e-mail: ecos\_123@mail.ru; the department ecology and protection of environment; dr. of chem. sc.; professor.

УДК 502.55(204):628.19

**А.Ю. Гусева, Н.В. Гусакова, В.В. Петров**

#### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭВТРОФИРОВАНИЯ ВОДОЕМА В СИСТЕМЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ РЕГИОНА**

*Рассмотрение вопросов, связанных с обеспечением экологической безопасности в регионе, необходимо начинать с построения локальных систем на конкретной территории, позволяющих управлять каждым природным объектом и их совокупностью, влияющих на экологическую ситуацию. При решении проблемы необходимости и степени удаления биогенных веществ из сточных вод в первую очередь следует уделять внимание тому биогенному элементу, который лимитирует эвтрофирование данной водной системы. Чаще всего им оказывается азот или фосфор. Таким образом, целью исследования являлось определение роли азота и фосфора в эвтрофировании. Для этого был проведен анализ литературных источников о многолетних изменениях содержания биогенных веществ и их соотношения в акватории Таганрогского залива Азовского моря, а также экспериментальные исследования сравнительной роли азота и фосфора в эвтрофировании Таганрогского залива. Исследования проведены с использованием разработанной регрессионной модели показателя трофности. В качестве показателей эвтрофирования определялись среднегодовые концентрации нитратов, аммоний иона, фосфатов, а также температура воды, соленость и pH. Сделан вывод о лимитирующем эвтрофировании залива элементе, в настоящее время, подтвержденный как теоретически, так и экспериментально.*

*Экологическая безопасность; эвтрофирование; Таганрогский залив; азот; фосфор; биогенные вещества; статистическая модель.*

**A.Yu. Guseva, N.V. Gusakova, V.V. Petrov**

#### **EXPERIMENTAL STUDIES IN WATER EUTROPHICATION WITHIN THE REGIONAL ECOLOGICAL SAFETY**

*The regional ecological safety system should start from creating local systems over a particular territory to control any natural object and its aggregate, having an effect on the environmental conditions. Solving the wastewater biogenic disposal problem, its relevance and level, implies the attention to a biogenic element limiting the hydrologic system eutrophication. Nitrogen or phosphorus turns to be the most typical elements. Thus, the goal of research is to define the*