

На правах рукописи

МАКАРОВА

Ирина Алексеевна

**СНИЖЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ СМАЗОЧНО-
ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ СТАБИЛИЗАЦИЕЙ
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И УТИЛИЗАЦИЕЙ
ОТРАБОТАННЫХ ЭМУЛЬСИЙ**

Специальность 03.02.08 – экология
(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2018

Работа выполнена на кафедре «Химия, технологии композиционных материалов и промышленная экология» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ульяновский государственный технический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор кафедры «Химия, технологии композиционных материалов и промышленная экология» ФГБОУ ВО «Ульяновский государственный технический университет»
Бузаева Мария Владимировна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химической технологии ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
Харлампиди Харлампий Эвклидович

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук»
Объедков Анатолий Михайлович

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук»

Защита состоится « 10 » октября 2018 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.12 при Национальном исследовательском Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина 23, корп.1, ауд. 321.

E-mail: dis212.166.12@gmail.com Факс: (831) 462-30-85

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского по адресу: https://diss.unn.ru/files/2018/828/diss-Makarova_-828.pdf, с авторефератом – в сети Интернет на сайте ВАК России по адресу: <http://vak.ed.gov.ru/dis-list>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат биологических наук



Н.И. Зазнобина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

Процессы обработки металлов невозможны без применения смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ). Огромные объемы отработанных СОЖ загрязняют окружающую среду нефтесодержащими отходами, различными химическими соединениями. При хранении и в процессе эксплуатации СОЖ подвергается биологическому повреждению.

Защита СОЖ от микробиологического повреждения является чрезвычайно острой проблемой. В связи с этим представляется перспективным разработка новых бактерицидов на основе углеродных наноматериалов с эффективным обеззараживающим действием по отношению к микрофлоре, поражающей СОЖ. Имеющиеся в литературе сведения позволяют считать это направление новым и актуальным.

Значительной проблемой является утилизация отработанных эмульсий СОЖ. Существующие методы утилизации не позволяют обеспечить необходимое качество очистки сточных вод, а комплексные технологии являются сложными, многостадийными процессами. Одним из перспективных направлений утилизации СОЖ является применение природных минералов, обладающих сорбционными свойствами.

Степень разработанности темы исследования

Микробиологическое повреждение различных материалов и технологических жидкостей приводит к их разрушению и потере свойств. В частности, биоповреждение является основным фактором, вызывающим коррозию металлов (Челнокова, 2011; Калинина, 2013, 2017). Одной из основных причин сокращения срока службы, снижения качества и повышения коррозионной агрессивности смазочно-охлаждающих жидкостей является развитие в ней микроорганизмов (Радостин, 2014). Адсорбция на активированных углях и углеродных волокнах является одним из наиболее простых и доступных способов иммобилизации микробных клеток, вследствие чего их можно использовать в качестве носителей

модифицирующих добавок, в том числе и бактерицидных агентов (Зинин-Бермес, 2004; Arias, 2009; Dong, 2012; Генералова, 2014).

В связи с этим стабилизация СОЖ введением в состав многостенных углеродных нанотрубок в качестве бактерицидов и утилизация отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей с использованием природных сорбентов являются актуальными задачами.

Цель работы

Разработка физико-химических аспектов процессов стабилизации, обеззараживания и утилизации смазочно-охлаждающих жидкостей при введении в них многостенных углеродных нанотрубок с целью минимизации негативного воздействия отработанных эмульсий на природную среду.

Для достижения цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Провести процессы синтеза и функционализации поверхности многостенных углеродных нанотрубок карбоксильными группами и четвертичными аммониевыми солями. Определить физико-химические характеристики нанотрубок и оценить возможность их использования для стабилизации смазочно-охлаждающих жидкостей.

2. Оценить обеззараживающее действие многостенных углеродных нанотрубок в эмульсиях смазочно-охлаждающих жидкостей. Изучить влияние углеродных материалов на свойства эмульсий.

3. Оптимизировать параметры процессов и разработать способы утилизации смазочно-охлаждающих жидкостей с применением модифицированных диатомита, опоки и цеолита. Провести оценку класса опасности отработанного сорбента.

Научная новизна

– Впервые при взаимодействии карбоксилированных углеродных нанотрубок с триэтаноламином и метилдиэтаноламином проведена функционализация поверхности многостенных углеродных нанотрубок четвертичными аммониевыми солями, в результате которой получены бактерицидные материалы, продлевающие срок службы смазочно-охлаждающих жидкостей в несколько раз.

– Впервые установлено снижение микробиологического повреждения и коррозионной активности смазочно-охлаждающих жидкостей под действием многостенных углеродных нанотрубок, что обусловлено сорбцией микроорганизмов на углеродных наноматериалах. В меньшей степени эти эффекты проявляются при действии активированного угля.

– Впервые по фитотоксичности обоснован класс опасности отхода – цеолита, использованного для утилизации отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей.

Теоретическая и практическая значимость

Полученные новые данные вносят вклад в развитие теоретических представлений о синтезе, строении и свойствах углеродных материалов и перспективах их применения в качестве бактерицидных средств.

На основе многостенных углеродных нанотрубок получены новые бактерицидные средства для стабилизации смазочно-охлаждающих жидкостей и восстановления их исходных свойств.

Предложена схема утилизации отработанных эмульсий с применением природных минералов и очисткой воды от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов.

Исследования проводили в соответствии с тематическими планами Ульяновского государственного технического университета и программами Министерства образования и науки (номер государственной регистрации № 04-01.03.16 «Физико-химические основы очистки загрязненных жидкостей с использованием сорбентов и композиционных материалов», при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках программы «УМНИК» (договор № 1637ГУ1/2014) и при поддержке РФФИ (проект № 16-43-732026).

Методология и методы исследования

Методология проводимых исследований заключалась в определении физико-химических характеристик углеродных нанотрубок и оценке возможности их использования в качестве носителей бактерицидных

функциональных групп для сорбционного подавления жизнедеятельности микроорганизмов. Исследования проводились с использованием методов химического, физико-химического и биологического анализа с применением специализированных средств измерений.

Положения, выносимые на защиту

– Синтез и функционализация поверхности многостенных углеродных нанотрубок полярными группами приводит к получению новых материалов с улучшенными бактерицидными свойствами.

– Введение наноуглеродных материалов снижает степень микробиологического повреждения и коррозионной агрессивности эмульсии смазочно-охлаждающей жидкости.

– Модифицированные природные минералы разделяют эмульсию смазочно-охлаждающей жидкости на водную и масляную фазы с одновременной очисткой водной фазы от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов.

– Отработанный цеолит является отходом 4 класса опасности, что связано с химическим составом эмульсий смазочно-охлаждающих жидкостей.

Соответствие паспорту научной специальности

Научные положения диссертации соответствуют шифру специальности 03.02.08 – экология (химические науки), конкретно пункту – прикладная экология.

Обоснованность и достоверность научных результатов

обеспечивается использованием комплекса физико-химических методов анализа: электронной микроскопии (СЭМ, ПЭМ), рентгенофазового анализа (РФА), термогравиметрического анализа (ТГА), рентгеновского малоуглового рассеяния (РМУ), комбинационного рассеяния (КР), ИК-спектроскопии, атомно-абсорбционной спектрометрии.

Апробация работы

Основные положения диссертации были представлены: на VI научно-практической конференции «Экологические проблемы XXI века» (Москва, 2014); IV-й Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Проблемы техносферной безопасности – 2015» (Москва, 2015); 19-й Всероссийской молодежной научной школе-семинаре «Актуальные проблемы физической и функциональной электроники» (Ульяновск, 2016); 20-й Всероссийской молодежной научной школе-семинаре «Актуальные проблемы физической и функциональной электроники» (Ульяновск, 2017); 16-й Международной научной конференции-школы «Материалы нано-, микро- и оптоэлектроники и волоконной оптики» (Саранск, 2017).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 11 работ: 6 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 5 материалов и тезисов докладов конференций. Получен патент RU 2 649 010 C1 от 29.03.2018.

Личный вклад автора

Автор принимал непосредственное участие в постановке цели и задач исследования, проведении научных экспериментов, их обсуждении и интерпретации полученных результатов, формулировке выводов, подготовке основных публикаций.

Структура диссертационной работы

Диссертация изложена на 122 страницах машинописного текста, состоит из введения, 3 глав, заключения, выводов, включает 41 рисунок, 11 таблиц. Список литературы включает 179 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Глава 1. Обзор литературы

В главе проведен анализ современного состояния синтеза, модифицирования и применения углеродных нанотрубок, проблем утилизации отработанных технологических жидкостей, пути их решения с использованием различных методов обезвреживания, в том числе основанных на сорбционных технологиях.

Глава 2. Объекты и методы исследования

Объектами исследования стали многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), эмульсии смазочно-охлаждающих жидкостей, природные сорбенты.

Функционализацию МУНТ с прививкой на поверхности карбоксильных групп (МУНТ-СООН) проводили обработкой трубок смесью азотной и серной кислот по известной методике. Функционализацию МУНТ четвертичными аммониевыми солями проводили по разработанной нами методике с использованием реакции МУНТ-СООН с триэтаноламином и метилдиэтаноламином.

Диспергирование МУНТ в СОЖ проводили при обработке смеси в гомогенизаторе в течение 1-5 мин в зависимости от концентрации МУНТ.

Использовали природные минералы месторождений Ульяновской области: цеолит (Юшанское), опока (Белый Ключ) и диатомит (Инзенское). Исходные минералы модифицировали сульфатом алюминия (50 мг на 1 г сорбента). К навеске сорбента добавляли раствор сульфата алюминия в соотношении твердой и жидкой фазы Т:Ж = 1:10, перемешивали 15 мин, добавляли 10 % раствор гидроксида аммония в течение 1 ч, доводя до значения $\text{pH} = 7$. Полученный осадок подвергали термообработке при 200 °С в течение 2 ч. Для исследований брали фракцию 1-2 мм.

Сорбционные свойства минералов определяли статическим методом. Очищаемую жидкость перемешивали с сорбентом (Т:Ж = 1:50) в течение 2 ч, сорбент отфильтровывали. В фильтрате определяли остаточную концентрацию загрязняющих веществ.

Глава 3. Результаты и их обсуждение

Использовали СОЖ марки «АРС-21» (ТУ 0258-001-25397553-2002); ГОСТ 6243-75 (актуализация 2015). Эмульсолы и пасты. Методы испытаний.

Определение степени микробиологического повреждения эмульсии СОЖ проводили с помощью индикатора 2,3,5-трифенилтетразолия хлористого по интенсивности окраски (ТТХ-тест).

Оценку класса опасности отработанного цеолита проводили согласно МР 2.1.7.2297–07 «Обоснование класса опасности отходов производства и потребления по фитотоксичности» в условиях прямого контакта тест-растения (семян овса) с экстрактом отхода и его разведениями.

Синтез и функционализация МУНТ.

Синтез МУНТ проводили на экспериментальной лабораторной установке в токе аргона методом МОСVD с использованием прекурсоров ферроцена и толуола. При прохождении аргона через толуол и ферроцен образуется паровая смесь, которая термически разлагается в печи при 850 °С с образованием каталитических частиц железа, на которых формируется состоящий из углеродных нитей массив МУНТ (рис. 1). Оптимизированы параметры синтеза МУНТ.

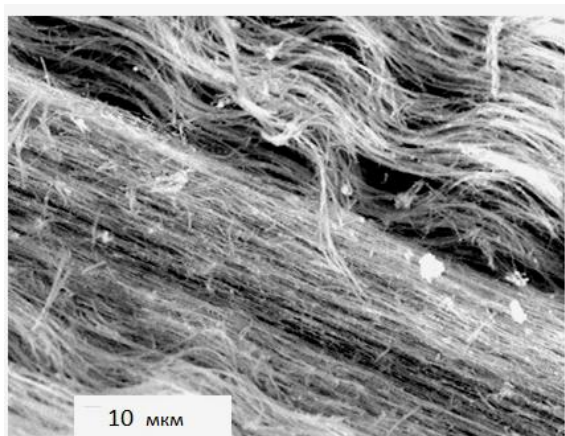


Рис. 1. СЭМ микрофотография массива углеродных нанотрубок

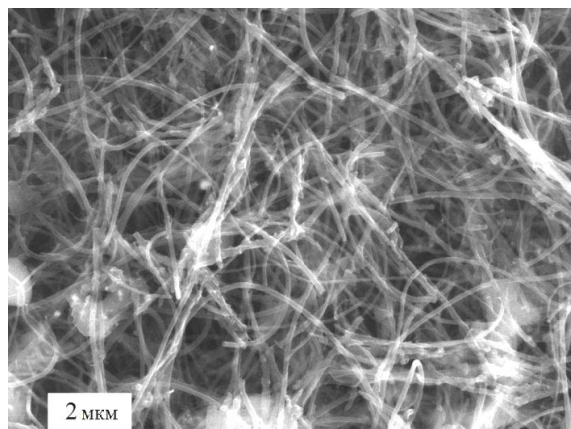


Рис. 2. СЭМ микрофотография МУНТ после ультразвукового воздействия

Диаметр нанотрубок составляет 20-140 нм, основная часть которых 40-60 нм. Длина нитей доходит до несколько десятков мкм. Исходный материал измельчали механическим или ультразвуковым воздействием (рис. 2).

Методом рентгенофазового анализа был исследован фазовый состав МУНТ (рис. 3). Основной пик на дифрактограмме ($2\Theta = 26^\circ$) и пики ($2\Theta \approx 43^\circ$ и 54°) относятся к МУНТ. Имеются слабые пики карбида железа Fe_3C ($2\Theta \approx 38^\circ$ и 44°) и $\gamma\text{-Fe}$ ($2\Theta \approx 45^\circ$), образующихся из ферроцена.

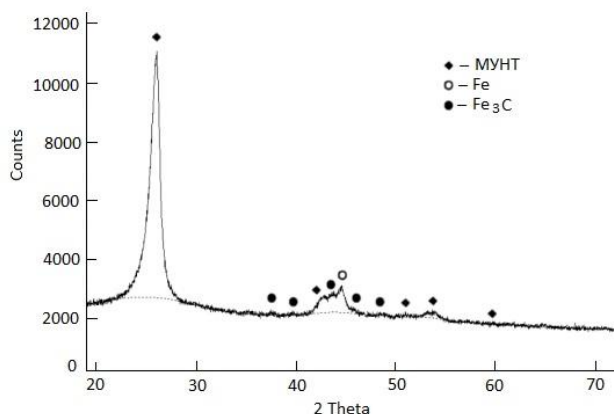


Рис. 3. Дифрактограмма образца МУНТ. 2Θ – угол дифракции ($2\Theta, ^\circ$)

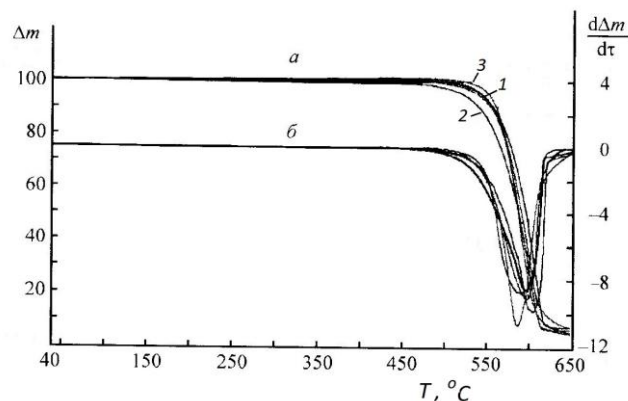


Рис. 4. Профиль потери массы Δm ($a, \%$) и кривая скорости потери массы $d\Delta m/d\tau$ ($b, \%\cdot\text{мин}^{-1}$) для 3 образцов МУНТ

МУНТ устойчивы к окислению на воздухе до температур 500°C (метод ТГА). В интервале температур $300\text{--}400^\circ\text{C}$ потери массы не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии в образцах аморфного углерода (рис. 4). Чистота МУНТ определяется содержанием железа и карбида железа и составляет не менее 98 %. По данным ТГА в остатке после окисления МУНТ содержится только оксид железа (III) не более 2 мас. %.

МУНТ химически инертны, поэтому их поверхность функционализируют. Обработка МУНТ сильными окислителями, приводит к образованию на поверхности полярных групп ($-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$). При обработке МУНТ смесью азотной и серной кислот количество привитых карбоксильных групп (МУНТ- COOH) составило 4,0 мас. %.

В качестве бактерицидных добавок в смазочно-охлаждающие жидкости вводятся азотсодержащие химические соединения. В этом плане представлялось перспективным функционализировать МУНТ четвертичной аммониевой солью, образованной карбоксилированными МУНТ с триэтаноламином (МУНТ-ТЭА) и метилдиэтаноламином (МУНТ-МДЭА).

Реакции легко протекают за счет протона карбоксильной группы и неподеленной электронной пары азота (рис. 5):

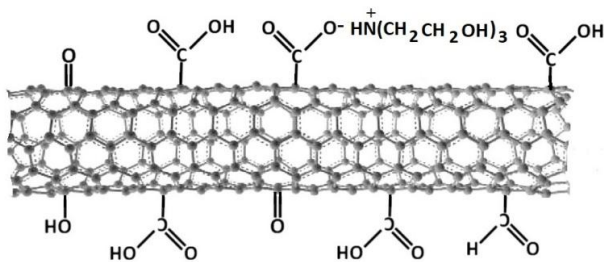
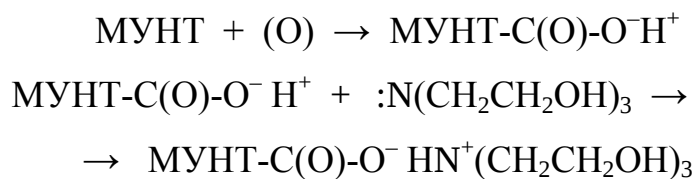


Рис. 5. Схематическое изображение МУНТ-ТЭА

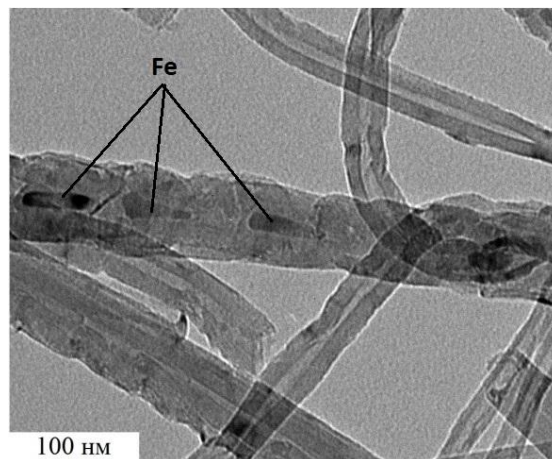


Рис. 6. ПЭМ микрофотография МУНТ-ТЭА

На микрофотографиях, полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа, внутри трубок просматривается полость с включением следов железа из катализатора-ферроцена (рис. 6).

Термоокислительная стабильность функционализированных МУНТ на воздухе сохраняется до температур: МУНТ-СООН – 480; МУНТ-ТЭА – 380; МУНТ-МДЭА – 380 °С.

Для идентификации функциональных групп использовали метод ИК-спектроскопии. В спектрах всех МУНТ наблюдаются характерные полосы поглощения: 3000-3800 см⁻¹ (колебания О–Н-групп); 2851 и 2921 см⁻¹ (С–Н); 1559 см⁻¹ (C=C); 1653, 1700, 1734 см⁻¹ (C=O). Для МУНТ-ТЭА и МУНТ-МДЭА наблюдается также широкая полоса поглощения в области 2200-3000 см⁻¹, обусловленная колебаниями N–H связи.

Стабилизация СОЖ углеродными нанотрубками.

В отработанных эмульсиях содержатся нефтепродукты, ионы тяжелых металлов и другие химические вещества. Их количество во много раз

превышает ПДК, что увеличивает нагрузку на очистные сооружения и возможность попадания загрязнений в окружающую среду.

Свежеприготовленная СОЖ представляет собой 3 % водную эмульсию, содержащую минеральное масло, эмульгатор, ингибитор коррозии, бактерицидную и другие присадки (табл. 1).

Таблица 1

Компонентный состав эмульсии СОЖ марки «АРС-21»

№ п/п	Наименование компонентов «АРС-21»	Содержание в 3 % эмульсии, г/л
1	Масло индустриальное И-12	10,0
2	Кислота олеиновая	3,0
3	Карбомол	3,6
4	Триэтаноламин	3,0
5	Присадки	0,5
	Вода	Остальное до 1 л

В состав СОЖ «АРС-21» входят карбомол (производное мочевины) и триэтаноламин, проявляющие бактерицидные свойства. Триэтаноламин с олеиновой кислотой образует четвертичную аммониевую соль, которая является эмульгатором.

Одним из основных факторов, снижающих качество СОЖ и требующих их замены, является микробиологическое повреждение эмульсий. Для защиты СОЖ от микробиологического повреждения в их состав вводятся бактерицидные добавки. В качестве добавок нами использовались исходные и функционализированные МУНТ. При введении в эмульсию МУНТ-ТЭА и МУНТ-МДЭА одновременно выполняют роль эмульгатора и роль бактерицидного средства, поскольку четвертичные аммониевые соли являются бактерицидами. Развитая поверхность МУНТ и малые размеры частиц способствуют усилению этих свойств.

Углеродные нанотрубки были введены в исходную СОЖ (бактерицид – карбомол) и проведено сравнение бактерицидных свойств различных МУНТ (ТТХ-тест, табл.2).

Таблица 2

Биологическое повреждение эмульсии СОЖ в присутствии углеродных нанотрубок. Концентрация МУНТ 0,1 мас. %

Добавка в СОЖ	Балл биоповреждения (I-IV), сут							
	30	60	90	120	150	180	240	360
СОЖ без добавок	I	II	III	III	IV	IV	IV	IV
МУНТ	0	0	0	0	0	I	I	II
МУНТ-СООН	0	0	0	0	0	0	I	I
МУНТ-ТЭА	0	0	0	0	0	0	0	0
МУНТ-МДЭА	0	0	0	0	0	0	0	I

Количество микроорганизмов в зависимости от степени биоповреждения следующее: 0 – (0); I – (0-10³); II – (10³-10⁵); III – (10⁵-10⁸); IV – (10⁸ и более) клеток/мл.

Эффективность воздействия бактерицидов на микроорганизмы уменьшается в ряду: МУНТ-ТЭА > МУНТ-МДЭА > МУНТ-СООН > МУНТ.

Модифицирование эмульсии углеродными нанотрубками приводит к повышению устойчивости к биоповреждению и стабилизации СОЖ. Наиболее эффективно действуют функционализированные нанотрубки. Через 360 сут при использовании МУНТ-ТЭА балл биоповреждения равен 0 (отсутствие микроорганизмов) и I (удовлетворительная биостойкость) в присутствии МУНТ-МДЭА, МУНТ-СООН. Для исходных МУНТ балл равен II (неудовлетворительная биостойкость). Для контрольного образца без МУНТ балл равен IV через 150 сут, что соответствует полному биоповреждению. Таким образом, углеродные нанотрубки обладают высокой антимикробной активностью. В присутствии МУНТ время до начала биоповреждения увеличивается в 6 раз, МУНТ-СООН – в 8 раз, МУНТ-МДЭА и МУНТ-ТЭА – в 12 и более раз по сравнению с исходной эмульсией СОЖ. Тем самым увеличивается срок службы СОЖ и уменьшается объем загрязненных сточных вод, сбрасываемых на очистные сооружения.

При введении всех видов МУНТ в биологически поврежденную СОЖ обнаружен эффект подавления деятельности микроорганизмов и

восстановление свойств эмульсии. Этот эффект обнаруживается также для активированного угля. Степень биоповреждения зависит от времени контакта углеродных материалов с эмульсией и их концентрации (табл. 3).

Введение небольших концентраций МУНТ приводит к полному прекращению жизнедеятельности микроорганизмов в СОЖ через 24 ч. Количество микроорганизмов уменьшается в 10^5 раз. После отделения МУНТ фильтрованием биостойкость СОЖ сохраняется в течение 90 сут. Без отделения МУНТ деятельность микроорганизмов восстанавливается через 7 сут. Введение активированного угля также вызывает снижение микробиологического повреждения отработанной эмульсии, но в меньшей степени.

Адсорбция бактерий на углеродных материалах известна и хорошо изучена. Можно предположить, что в нашем случае бактерии сорбируются на нанотрубках и их активность прекращается.

Таблица 3

Восстановление биостойкости СОЖ при введении углеродных материалов в биоповрежденную СОЖ. АГ-3 – уголь активированный

Время контакта, ч	Балл биоповреждения						
	СОЖ	АГ-3, 0,01 мас. %	Концентрация МУНТ, мас. %				
			0,00025	0,005	0,01	0,05	0,1
1	IV	IV	III	II	II	I	I
4	IV	III	II	I	I	0	0
24	IV	I	0	0	0	0	0

Деятельность микроорганизмов способствует коррозионной агрессивности СОЖ, которая зависит от степени биоповреждения (рис. 7).

При введении МУНТ коррозионная агрессивность СОЖ по отношению к металлам уменьшается с 4 баллов (сильная коррозия) до 1 балла (следы коррозии).

Таким образом, МУНТ восстанавливают свойства СОЖ, что позволяет использовать эмульсию повторно.

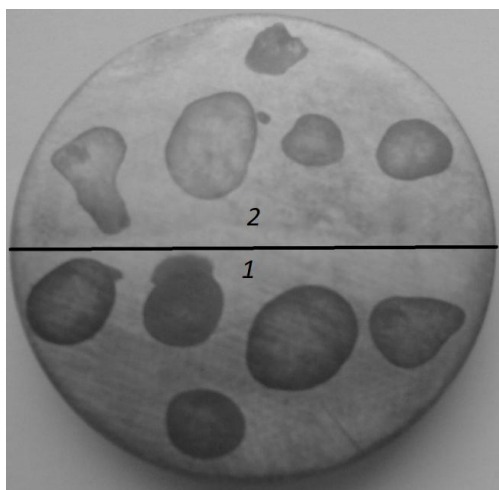


Рис. 7. Коррозионная агрессивность биоповрежденной СОЖ: 1 – металлическая поверхность при биоповреждении (4 балла – сильная коррозия); 2 – металлическая поверхность через 24 ч после введения 0,01 мас. % МУНТ (1 балл – следы коррозии)

Утилизация отработанной эмульсии СОЖ.

Отработанные эмульсии смазочно-охлаждающих жидкостей содержат в своем составе воду, нефтепродукты, ионы тяжелых металлов, органические соединения, механические загрязнения. Для утилизации отработанных эмульсий нами применены природные сорбенты – цеолит, диатомит, опока.

Разрушение эмульсии связано с наличием в сорбенте активных центров, способных адсорбировать молекулы нефтепродуктов и изменять поверхностно-активное натяжение. Для увеличения сорбционной способности сорбенты модифицировали сульфатом алюминия. Сорбционная емкость модифицированного диатомита по нефтепродуктам составила 250 мг/г сорбента, по ионам меди – 42, по ионам цинка – 50 мг/г (табл. 4).

Таблица 4

Сорбция нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов на модифицированных природных сорбентах: $C_{исх}$ – 10 мг/л; α – степень извлечения

Ингредиенты	Степень извлечения (α , %)		
	Цеолит	Диатомит	Опока
Нефтепродукты	91,6	97,2	93,4
Цинк	90,1	84,3	86,2
Медь	87,7	82,4	84,3

Модифицированные сорбенты при введении в отработанную эмульсию разделяют ее на водную и масляную фазы. Одновременно происходит

сорбционная очистка водной фазы от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов. На основе полученных результатов нами предложена экологически приемлемая схема утилизации эмульсии СОЖ с использованием природных сорбентов (рис. 8).

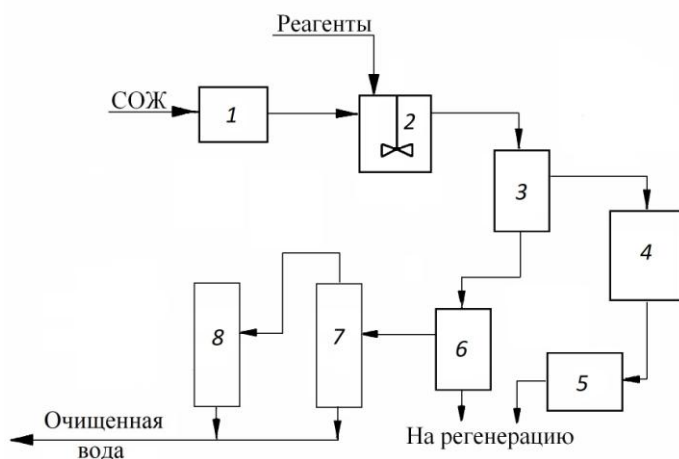


Рис. 8. Схема утилизации эмульсии СОЖ с использованием природных сорбентов: 1,5 – накопительная емкость; 2 – реактор с мешалкой; 3 – отстойник; 4 – фильтр; 6 – пресс-фильтр; 7, 8 – адсорбер

Очищенная от МУНТ и механических примесей отработанная эмульсия поступает в накопительную емкость 1 и оттуда подается в реактор 2. В реакторе СОЖ в течение 2 ч перемешивается с дозированным количеством сорбента. По окончании перемешивания суспензия перекачивается в отстойник 3. Отстоявшееся масло подается на фильтр 4 и далее в накопительную емкость 5, откуда направляется на регенерацию. Нижний слой из 3 подается на пресс-фильтр 6. Фильтрат поступает на фильтр-адсорбер 7 для очистки от нефтепродуктов и ионов металлов. При необходимости для доочистки используется адсорбер 8.

Очищенная вода сбрасывается в городской коллектор или используется повторно для технических нужд. При использовании одного адсорбера концентрация нефтепродуктов в воде составляет 1,6-1,8 мг/л. Доочистка на втором адсорбере позволяет получить воду с концентрацией нефтепродуктов 0,5-0,7 мг/л и ионов тяжелых металлов 0,3-0,4 мг/л.

Класс опасности отработанного сорбента.

Отработанные эмульсии являются отходами 3 класса опасности (умеренно опасные). С целью оценки фитотоксической опасности отходов, образующихся в процессе утилизации, был исследован цеолит, насыщенный

отработанной СОЖ. В соответствии с методикой установление класса опасности отхода по фитотоксическому действию осуществляется по параметрам фитотоксичности: средне-эффективному (ER_{50}) и пороговому ($LimR$) разведениям экстракта, вызывающими ингибирование роста корней семян овса (фитоэффект) на 50 % и 20 % в сравнении с контролем. Вычисление параметров проводили с использованием математической модели, описывающей взаимосвязь разведения экстракта отхода с величиной фитоэффекта в виде регрессионного уравнения:

$$LgR = -mE_T + b,$$

где E_T – фитоэффект, установленный в эксперименте; R – разведение экстракта отхода; m – коэффициент, соответствующий каждому значению фитоэффекта; b – коэффициент регрессии.

В опытах с цеолитом, насыщенным отработанной СОЖ, фитоэффект наблюдался только для исходного экстракта. Зависимость величины фитоэффекта от разведения экстракта представлена на рис. 9.

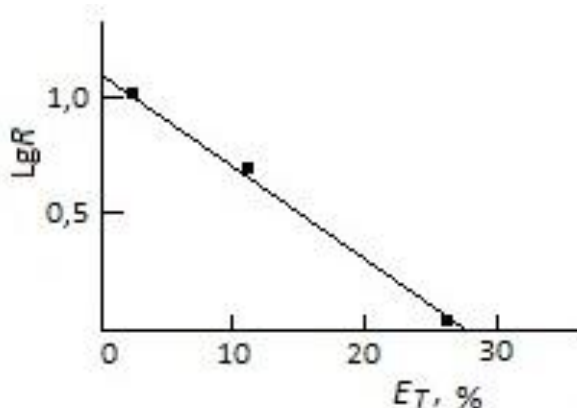


Рис. 9. Зависимость фитоэффекта от разведения экстракта для отработанного цеолита

Регрессионное уравнение имеет вид:

$$LgR = -0,04E_T + 1,1$$

Согласно МР 2.1.7.2297–07, если токсический эффект зафиксирован только при действии исходного экстракта, то отходу автоматически присваивается 4 класс опасности. Разведения экстракта проявляют индифферентность относительно семян, то есть величина фитоэффекта составляет менее 20 % и считается недоказанной.

Таким образом, по показателям фитотоксичности отработанный цеолит является отходом 4 класса опасности (малоопасные отходы).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе результаты показывают перспективность применения методов синтетической химии и физико-химических методов анализа для решения экологических проблем загрязнения природной среды химическими соединениями. На основе углеродных нанотрубок синтезированы новые эффективные бактерицидные средства. Их введение в смазочно-охлаждающие жидкости стабилизирует эмульсии, снижает степень микробиологического повреждения и коррозионную агрессивность. Время до начала биоповреждения эмульсии увеличивается в 6 и более раз. Количество микроорганизмов в биоповрежденной СОЖ после введения МУНТ уменьшается в 10^5 раз.

Утилизация отработанных эмульсий проведена с применением природных минералов (диатомита, опоки, цеолита) без использования химических реагентов. Утилизированное масло и вода могут быть повторно использованы, что предотвращает загрязнение природной среды опасными химическими веществами.

ВЫВОДЫ

1. На лабораторной установке получены многостенные углеродные нанотрубки со степенью чистоты 98 %. Диаметр нанотрубок 20-140 нм, основная часть – 40-60 нм, длина достигает нескольких десятков мкм. Проведена функционализация поверхности многостенных углеродных нанотрубок четвертичными аммониевыми солями, образованными карбоксильными группами нанотрубок с триэтаноломином и метилдиэтаноломином. Физико-химическими методами анализа установлены структура и свойства исходных и функционализированных нанотрубок.

2. На основе многостенных углеродных нанотрубок получены новые бактерицидные средства. Установлено, что при введении 0,1 мас. % нанотрубок в эмульсии смазочно-охлаждающих жидкостей время до начала их биоповреждения увеличивается в 6 и более раз по сравнению с исходной эмульсией, что значительно уменьшает объем сточных вод и снижает загрязнение природной среды.

3. Введение многостенных углеродных нанотрубок в отработанную смазочно-охлаждающую жидкость снижает степень биоповреждения и коррозионную агрессивность эмульсии. При концентрации нанотрубок 0,01 мас. % балл биоповреждения через 24 ч уменьшается с IV (полное биоповреждение) до 0 (отсутствие микроорганизмов). Количество микроорганизмов уменьшается в 10^5 раз.

Коррозионная агрессивность эмульсии по отношению к металлической поверхности уменьшается с 4 баллов (сильная коррозия) до 1 балла (следы коррозии). Смазочно-охлаждающая жидкость с восстановленными свойствами может использоваться повторно.

4. Предложена схема утилизации отработанных эмульсий смазочно-охлаждающих жидкостей с применением диатомита, опоки и цеолита. Модифицированные сульфатом алюминия природные сорбенты разделяют эмульсию на водную и масляную фазы с одновременной очисткой водной фазы от загрязнений. После очистки концентрация нефтепродуктов в воде составляет 0,5-0,7 мг/л, ионов тяжелых металлов – 0,3-0,4 мг/л. Утилизированное масло и очищенная вода могут быть повторно использованы, что предотвращает загрязнение природной среды.

Отработанные эмульсии смазочно-охлаждающих жидкостей являются отходами 3 класса опасности. Отработанный сорбент (цеолит) после утилизации СОЖ является отходом 4 класса опасности.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

В изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. Климов, Е.С. Некоторые аспекты синтеза многостенных углеродных нанотрубок химическим осаждением из паровой фазы и характеристики полученного материала / Е.С. Климов, М.В. Бузаева, О.А. Давыдова, **И.А. Макарова** и др. // Журнал прикладной химии. – 2014. – 87. – № 8. – С. 1128-1132 (E.S. Klimov, M.V. Buzaeva, O.A. Davydova, **I.A. Makarova** et al. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2014. – V. 87. – № 8. – P. 1109-1113).

2. Климов, Е.С. Изменение поверхности и некоторых технологических свойств углеродных нанотрубок при их модифицировании / Е.С. Климов, О.А. Давыдова, М.В. Бузаева, **И.А. Макарова** и др. // Башкирский химический журнал. – 2014. – Т. 21. – № 3. – С. 109-113.

3. **Макарова, И.А.** Модифицирование смазочно-охлаждающей жидкости функционализированными углеродными нанотрубками / И.А. Макарова, М.В. Бузаева, О.А. Давыдова, Е.С. Климов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия». – 2015. – Т. 7. – № 3. – С. 5-10.

4. **Макарова, И.А.** Утилизация наномодифицированной дисперсии смазочно-охлаждающей жидкости с применением природных сорбентов / И.А. Макарова, Р.Р. Фаизов, М.В. Бузаева и др. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9. – № 2. – С. 5-12.

5. Дьячкова, Т.Ю. Фильтровальные материалы на основе многостенных углеродных нанотрубок для очистки жидкостей / Т.Ю. Дьячкова, А.В. Исаев, **И.А. Макарова** и др. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9. – № 3. – С. 5-11.

6. Климов, Е.С. Осаждение многостенных углеродных нанотрубок на цилиндрических подложках при синтезе методом МОСVD / Е.С. Климов,

М.В. Бузаева, **И.А. Макарова** и др. // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91. – №. 2. – С. 94-98.

В других изданиях

7. **Макарова, И.А.** Экологически приемлемая стабилизация СОЖ с применением углеродных нанотрубок / И.А. Макарова, О.А. Давыдова, М.В. Бузаева и др. // Материалы VI научно-практической конференции «Экологические проблемы XXI века». – Москва. – 2014. – С. 51-52.

8. **Макарова, И.А.** Обеспечение экологической безопасности СОЖ введением функционализированных углеродных нанотрубок / И.А. Макарова, М.В. Бузаева, Е.С. Климов // Материалы VI Международной практической конференции молодых ученых и специалистов «Проблемы техносферной безопасности-2015». – Москва. – 2015. – С. 316-319.

9. **Макарова, И.А.** Модифицирование поверхности углеродных нанотрубок четвертичными аммониевыми солями / И.А. Макарова, М.В. Бузаева, О.А. Давыдова и др. // Материалы 19-й Всероссийской молодежной научной школы-семинара «Актуальные проблемы физической и функциональной электроники». – Ульяновск. – 2016. – С. 138-139.

10. **Макарова, И.А.** Утилизация смазочно-охлаждающей жидкости, модифицированной углеродными нанотрубками / **И.А. Макарова**, Р.Р. Фаизов, О.А. Давыдова и др. // Материалы 20-й Всероссийской молодежной научной школы-семинара «Актуальные проблемы физической и функциональной электроники». – Ульяновск. – 2017. – С. 138-139.

11. **Макарова, И.А.** Углеродные нанотрубки как эффективные бактерициды / И.А. Макарова, Р.Р. Фаизов, Ю.И. Судьин и др. // Материалы 16-й Международной научной конференции-школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики». – Саранск. – 2017. – С. 30.

Патент

12. **Макарова, И.А.** Смазочно-охлаждающая жидкость с углеродными нанотрубками / И.А. Макарова, Р.Р. Фаизов, Т.Ю. Марцева и др. // Патент RU 2 649 010 С1. – 29.03.2018.