

**А. В. Карпенко, Е. А. Татаринцева, Л. Н. Ольшанская,
И. Г. Шайхиев**

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ОТХОДОВ ТЕРМОПЛАСТОВ

Ключевые слова: отходы, термопласты, наполнители, вспенивающие агенты, адсорбция.

Разработаны составы полимерных композиций из отходов термопластов (полиэтилен и полиэтилентерефталат), терморасширенного графита (ТРГ) и порофора для создания адсорбционных материалов. Исследованы физико-механические свойства (истираемость, измельчаемость, плотность, пористость, удельная поверхность), структура и адсорбционные свойства.

Keywords: waste, thermoplastics, fillers, foaming agents, sorption.

The compositions of polymeric compositions of thermoplastic wastes (polyethylene terephthalate), expanded graphite (TEG) and blowing agent for the creation of adsorption materials. The physico-mechanical properties (attrition, grindability, density, porosity, specific surface area), structure and adsorption properties.

Введение

Одним из результатов антропогенной деятельности человека является образование отходов, среди которых отходы пластмасс занимают особое место в силу своих уникальных свойств. Ежегодный вклад России в образование пластиковых отходов составляет около одного миллиона тонн [1]. Вместе с тем, многие из них пригодны для переработки и могут использоваться как вторичные материальные ресурсы, например, при производстве сорбционных материалов для очистки загрязненных стоков, почвы и др. Поэтому проблема утилизации полимерных отходов является сегодня наиболее актуальной, как и достаточно острая проблема очистки промышленных сточных вод, в том числе и с использованием сорбционных материалов [2, 3].

Простота аппаратного оформления, малая энергоёмкость и высокая эффективность технологий, делают их наиболее привлекательными, однако эти способы являются дорогостоящими из-за сорбционных материалов.

Использование отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ) и полиэтилена (ПЭ) при создании новых сорбционных материалов, обладающих высокой эффективностью и низкой стоимостью для очистки вод, очень перспективно. Материалы доступны, легко перерабатываются традиционными методами - литьем под давлением, прессованием, выдуванием, экструзией и пр. [1, 4], модифицируются наполнением и имеют хороший комплекс физико-химических свойств [1].

Известно использование углеродных сорбентов как катализаторов и поглотителей для очистки питьевой и сточной воды [5]. В промышленности широко применяются активные угли, графеновый сорбент, фуллерены, углеродные волокна (вискум, бусофит, перлит, терморасширенный графит (ТРГ) и др.). ТРГ является материалом нового поколения и обладает всеми положительными качествами графита: химическая инертность, гидрофобность, большая удельная поверхность, устойчивость к агрессивным средам.

Также используют вспененные полимерные и волокнистые материалы в качестве сорбентов для очистки воды и воздуха, сорбции нефтепродуктов, извлечения тяжелых металлов и других ценных компонентов [5]. Полимерные пористые материалы (ППМ) становятся конкурентами традиционным фильтрующим загрузкам, таким как керамика и металлокерамика, фильтровальные ткани, бумага и др. Данное обстоятельство обусловлено рядом преимуществ: дешевизна (по сравнению с керамикой или металлокерамикой), возможность регулировать размеры пор, устойчивость к биообрастаниям. Кроме того, полимерные фильтры можно формовать, придавая им практически любую форму. Разнообразные методы получения ППМ на основе широкого ассортимента полимеров позволяет применять полимерные фильтры в системах водоподготовки и водоочистки, в медицинской и микробиологической промышленности [4].

Технология вспенивания таких пластиков как полистирол (ПС), полиуретан (ПУ) давно применяется и достаточно широко распространена [1, 6], в тоже время для ПЭТФ и ПЭ она используется крайне редко.

Новым направлением в технологии вспенивания полимеров является использование специальных химических добавок – порофоров [1, 6], которые при нагревании разлагаются, выделяя углекислый газ, вспенивающий материал.

Целью настоящей работы явился поиск модифицирующих добавок для отходов термопластов (ПЭТФ, ПЭ) и создание новых композиционных сорбционных материалов, отличающихся низкой стоимостью, высокой эффективностью при очистке сточных вод от тяжелых металлов (Cu(II), Zn(II)) и нефтепродуктов.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования при получении сорбентов выбраны:

- вторичные полиэтилен (ВПЭ),
- полиэтилентерефталат (ВПЭТ),
- вспенивающие агенты (порофоры),

- наполнители терморасширенный графит (ТРГ) и окисленный графит (ОГ),
- модельные растворы сульфатов меди и цинка с концентрацией ионов названных металлов $C_{нач} = 3$ мг/л,
- модельный раствор нефтепродукта (машинное масло ИА-20) $C_{нач} = 100$ мг/л.

Вспененная композиция готовилась простым механическим перемешиванием компонентов с последующим литьем под давлением при температурах 160-190 °С для ВПЭ и 240-270 °С для ВПЭТ. Порофоры вводились в количестве от 0,5 до 2,0 (масс. %) [6]. Сорбционный композиционный материал изготавливался с добавлением 10 (масс. %) отхода ТРГ.

Для увеличения удельной поверхности сорбента в полимерную матрицу вводилось 10-40 (масс.%) ОГ ($T_{расш} = 160$ °С) [7]. В процессе изготовления сорбента графит расширялся непосредственно в полимерной матрице. Полученный композиционный материал механически измельчался до размера зерен ~ 2 мм (рис. 1).



Рис. 1 – Композиционный сорбент

Физико-механические свойства модифицированных полимерных сорбентов (МПС) исследовались в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51641-2000 на истираемость и измельчаемость.

Удельную поверхность (S_{N_2}) определяли по изотерме адсорбции азота методом БЭТ, анализ распределения пор по размерам по методу ВЖН. Структура поверхности сорбентов изучалась с помощью микроскопа марки «Альтаи МЕТ 5С».

Для анализа состава композиций использовали ИК-спектрометр с фурье-преобразованием модели «Spectrum One» фирмы «Perkin Elmer».

Исходные и остаточные концентрации в растворах машинного масла И-20А измерялись на приборе «Концентратомер нефтепродуктов КН-2М», ионов меди и цинка - определялись вольтамперометрическим анализатором марки «ЭКОТЕСТ-ВА-2D» с электродом «3 в 1».

Общее остаточное содержание тяжелых металлов в воде очищенной химическими методами составляет 5-7 мг/л, в том числе меди 1-2 мг/л, цинка - 2 мг/л. Доочистка таких низкоконцентрированных вод возможна только сорбционными методами.

Исследована возможность использования ТРГ в качестве наполнителя модифицированных сорбентов. ТРГ – это углеродные вспененные структуры, обладающие очень малой плотностью (1-2 г/м³), что представляет определенную трудность при его использовании для очистки воды в исходном виде [7]. Введение ТРГ в полимерную матрицу позволяет получить гранулированный сорбционный материал, удобный в эксплуатации. Определены оптимальные составы и технологические параметры вспенивания ВПЭ и ВПЭТ.

Проведены исследования физико-механических свойств: плотность, удельная поверхность, истираемость, измельчаемость, поглощенная влага (табл. 1) модифицированных полимерных сорбентов (МПС-1,2,3). Анализ полученных данных позволил установить, что последние обладают достаточными прочностными свойствами (истираемость, измельчаемость) предъявляемыми к сорбционным материалам в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51641-2000.

Таблица 1 – Физико-механические свойства сорбционных материалов

Состав композиции, (масс.%)	Истираемость, %	Измельчаемость, %	Плотность, г/см ³	Поглощенная влага, %	Удельная поверхность, м ² /г
ВПЭТ+10ТРГ +2 порофора (МПС-1)	0,037	0,027	0,958	2,1	22,0
ВПЭ+10 ТРГ +2 порофора (МПС-2)	0,026	0,040	0,934	1,5	16,5
ВПЭТ+15ОГ (МПС-3)	0,068	0,1	0,793	2,2	34,5
ГОСТ Р 51641-2000	0,5	4	-	-	-

Проведенные исследования химического состава композиций МПС-1,3 на основе ВПЭТ с помощью ИК-спектроскопии показали наличие группы –С=О в сложноэфирной группе (сигналы 1725,8 см⁻¹) и валентные колебания группы –ОН (сигналы 3443,6 см⁻¹), которые не обнаруживаются в немодифицированном ВПЭТ. Поэтому можно предположить, что МПС-1, 3 можно применять для очистки вод от тяжелых металлов. Композиция МПС-2 на основе ВПЭ не имеет активных групп.

Эффективность очистки воды (Э, %) разработанными сорбентами оценивали на модельных растворах цинка, меди при времени экспозиции 3 ч, нефтепродуктов (машинное масло И-20А) при времени экспозиции 1 ч (табл. 2). Рекомендуемая концентрация сорбента 1 г/л, температура воды - 20 °С.

Микроскопический анализ поверхности сорбционных материалов показал наличие пор с размером 50-100 нм (макропоры) в сорбентах МПС-1,2, в которых графит частично блокирован полимерной матрицей. В отличие от этого на поверхности МПС-3 имеются участки графита,

имеющие развитую поверхность и большое количество пустот и пор различного размера от 20 до 120 нм, что подтверждается и большим значением его удельной поверхности, табл.1. Это может служить доказательством способности материала к физической сорбции тяжелых металлов и нефтепродуктов.

Таблица 2 – Характеристики сорбции веществ

Состав композиции, (масс. %)	Вещество	Исходная концентрация, мг/дм ³	Концентрация после сорбции, мг/дм ³	Э, %
ВПЭТ+10Т РГ +2 порофора (МПС-1)	Cu (II)	3,13	1,15	64
	Zn (II)	2,322	0,98	58
	Машинное масло	100,0	22,3	78
ВПЭ+10 ТРГ +2 порофора (МПС-2)	Cu (II)	2,76	1,964	27
	Zn (II)	2,322	0,462	19
	Машинное масло	100,0	25,6	75
ВПЭТ+150 Г (МПС-3)	Cu (II)	3,13	0,53	83
	Zn (II)	2,322	0,64	72
	Машинное масло	100,0	2,35	98

Выводы

Разработаны новые модифицированные сорбенты на основе ВПЭТ и ВПЭ, обладающие удовлетворительной сорбцией по отношению к ионам Cu (II), Zn (II) и нефтепродуктам.

Выбраны технологические параметры позволяющие получать материалы отличающиеся высокой механической прочностью, пористостью, низкой плотностью и др.

Установлено, что сорбенты на основе ВПЭТ (МПС-1,3), обладающие высокой эффективностью очистки от ионов тяжелых металлов Cu (II), Zn (II) и нефтепродуктов, позволяет рекомендовать в качестве сорбционных материалов для очистки сточных вод.

Литература

1. *Вторичная переработка пластмасс* / под ред. Франческо Ла Мангии, Санкт-Петербург: Профессия, 2007. - 520 с.
2. Ульянова В.В., Собгайда Н.А., Степанова С.В. *Вестник Казанского технологического университета*, 22, 107-111 (2012).
3. Солодкова А.Б., Собгайда Н.А., Шайхиев И.Г. *Вестник Казанского технологического университета*, 20, 179-183 (2012).
4. Власов С.В. *Основы технологии переработки пластмасс*, ИКЦ «Академкнига», Москва, 2007. - 239 с.
5. Собгайда Н.А., Ольшанская Л.Н. *Ресурсосберегающие технологии применения сорбентов для очистки сточных вод от нефтепродуктов*, Саратов: Наука, 2010. - 148 с.
6. Клемпнер Д. *Полимерные пены и технологии вспенивания*, пер. с англ. под ред. А.М. Чеботаря, Санкт-Петербург: Профессия, 2009. - 600 с.
7. Яковлева Е.В., Яковлев А.В., Финаенов А.И. *Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. Материалы XIV Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых*. Москва-Клязьма, 2010. - С. 72.

© **А. В. Карпенко** – асп. каф. экологии и охраны окружающей среды, Саратовский госуд. технич. ун-тет им. Ю.А.Гагарина; **Е. А. Татаринцева** – к.т.н., доц. той же кафедры; **Л. Н. Ольшанская** – д.х.н., проф., зав. той же кафедры; **И. Г. Шайхиев** - д.т.н., проф., зав. каф. инженерной экологии КНИТУ, ildars@inbox.ru.