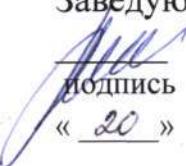


Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт Нефти и Газа

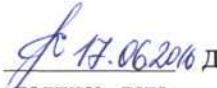
Базовая кафедра химии и технологии природных энергоносителей и
углеродных материалов

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой

В. П. Твердохлебов
подпись
« 20 » июня 2016 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

18.03.01 «Химическая технология»

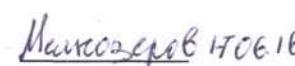
Исследование влияния типа эмульгатора на сорбционную способность
пенопласта «Унисорб»

Научный руководитель 
доцент, к. х. н.
подпись, дата

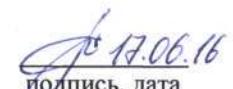
Е.И. Лесик

Выпускник 
подпись, дата

Т.Н. Главацкая

Консультант
по технической части 
доцент, к. х. н.
подпись, дата

В.М. Мелкозеров

Нормоконтролер 
доцент, к. х. н.
подпись, дата

Е.И. Лесик

Красноярск 2016

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Институт нефти и газа

Базовая кафедра химии и технологии природных энергоносителей и
углеродных материалов

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
П. П. Твердохлебов В. П. Твердохлебов
подпись
«10 » мая 2016 г.

**ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ
в форме БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

Студенту Главацкой Татьяне Николаевне

Группа НБ 12-08 Направление (специальность) 18.03.01
Химическая технология

Тема выпускной квалификационной работы: исследование влияния различных типов эмульгаторов на сорбционную способность сорбента «Униполимер»

Утверждена приказом по университету № 6141/с от 10 мая 2016

Руководитель ВКР Е.И. Лесик, доцент, кандидат химических наук

Исходные данные для ВКР: базовая рецептура пеносорбента на основе карбамидоформальдегидной смолы, научная литература, интернет ресурсы

Перечень разделов ВКР: Реферат. Содержание. Введение. Литературный обзор. Обоснование направления выбранной работы. Экспериментальная часть. Заключение. Список сокращений. Список использованных источников

Руководитель ВКР


подпись

Е. И. Лесик

Задание принял к исполнению


подпись

Т.Н. Главацкая

« 10 » мая 2016 г.

РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа на тему исследование влияния типа эмульгатора на сорбционную способность пенопласта «Унисорб» имеет следующие разделы: введение; литературный обзор; обоснование направления выбранной работы; экспериментальную часть; заключение; список сокращений; список используемых источников.

АВАРИЙНЫЕ РАЗЛИВЫ НЕФТИ, ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НЕФТЕРАЗЛИВАМИ; КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ПЕНОПЛАСТЫ, СИНТЕТИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ НЕФТИ, ПЕНОСОРБЕНТ «УНИСОРБ», ПЕНООБРАЗОВАТЕЛИ.

В разделе «Литературный обзор» рассмотрены влияние загрязнений нефтью и нефтепродуктами на почву и водные акватории, способы ликвидации аварийных нефтяных разливов, типы и виды сорбентов, получение вспененных сорбентов на основе карбамидоформальдегидной смолы и модификация его структуры.

Раздел «Обоснование направления выбранной работы» описывает актуальность проводимого исследования.

Раздел «Экспериментальная часть работы» включает в себя описание объектов исследования и методик, с помощью которых проводились исследования, основные экспериментальные данные и выводы по ним.

Бакалаврская работа изложена на 65 страницах. Вся основная информация сведена в таблицы. Количество таблиц 9. Количество рисунков 23. Количество расчетных формул 4. При написании научной работы использовано 30 источников литературы.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
1 Литературный обзор	6
1.1 Загрязнение почвы и водных акваторий нефтью и нефтепродуктами	6
1.2 Основные методы ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов	10
1.3 Типы и виды сорбентов	14
1.4 Получение вспененных сорбентов на основе карбамидоформальдегидной смолы и модификация его структуры	19
2 Обоснование направления выбранной работы	27
3 Экспериментальная часть работы	28
3.1 Объекты исследования	28
3.1.1 Карбамидоформальдегидная смола марки КФ-МТ-15 (ТУ 6-06-12-88 изм. №1,2,3)	28
3.1.2 Ортофосфорная кислота 84% (ГОСТ 6552-80)	29
3.1.3 Нефть Ванкорского месторождения	29
3.1.4 Пенообразователи (эмульгаторы)	29
3.1.5 Пеносорбенты на основе карбамидоформальдегидной смолы	31
3.2 Методы	31
3.3 Обсуждение экспериментальных данных	31
3.3.1 Определение поверхностного натяжения пенообразователей	35
3.3.2 Определение пенообразующей способности эмульгаторов	41
3.3.3 Получение пеносорбентов на основе карбамидоформальдегидной	

смолы, используя различные пенообразователи	43
3.3.4 Определение насыпной плотности	46
3.3.5 Определение удельной поверхности карбамидных пеносорбентов	49
3.3.6 Определение сорбционной способности пеносорбентов, полученных с помощью различных пенообразователей	57
Заключение	60
Список сокращений	61
Список использованных источников	62

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение окружающей среды нефтью и нефтепродуктами является одним из наиболее масштабных и опасных видов влияния человека на природу. Практически вся цепочка, начиная с разведки и заканчивая использованием нефтепродуктов, связана с технологическими рисками. Проблемы ликвидации нефтяных загрязнений актуальны как с экологической, так и экономической точки зрения.

Существуют различные способы ликвидации загрязнений, применение только одного способа, не всегда достигает должный эффект, так как зачастую возникает проблема утилизации отходов, образующихся после очистки, поэтому чаще используют комбинированные методы очистки. Но все же самым эффективным способом утилизации нефтяных загрязнений является сорбционный способ. Данный метод характеризуется высокой степенью очистки, экономичностью, простотой, надежностью и экологичностью.

Материал, используемый в качестве сорбента нефти, должен обладать следующими качествами: иметь высокопористую структуру, ярко выраженными гидрофобными и олеофильными свойствами, простотой изготовления, экологичностью и дешевизной сырья.

В данной сфере хорошо зарекомендовал себя пеносорбент на основе карбамидоформальдегидной смолы. Карбамидные пеноматериалы имеют низкую плотность, огнестойкость, они не поддерживают горения, сырье для их изготовления доступно и дешево. На сорбционные свойства сорбентов влияет удельная поверхность материала, тип, химическая структура полимера и возможность модификации ее различными соединениями, к которым относятся наполнители и различные поверхностно активные вещества.

1 Литературный обзор

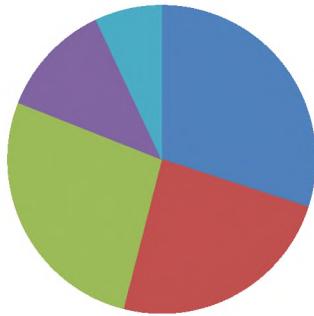
1.1 Загрязнение почвы и водных акваторий нефтью и нефтепродуктами

Нефть и газ – это основные энергоресурсы, которые играют ключевую роль в экономике всех развитых стран мира. Продукты их переработки применяются почти во всех отраслях промышленности, на всех видах транспорта, в строительстве, сельском хозяйстве, энергетике, в быту и т. д. Также из нефти и газа вырабатывают в больших количествах разнообразные химические материалы, пластмассы, синтетические волокна, каучуки, лаки, краски, моющие средства, минеральные удобрения и многое другое. Использование нефти и газа определяет уровень экономического развития и жизни современного человека.

Главным направлением в использовании нефти и природного газа считается энергетическим. Нефть и природный газ до сих пор являются не заменимыми источниками энергии, они обладают высокой теплотворной способностью и дешевы по сравнению с другими видами топлива.

С развитием технологий увеличивается и потребление нефти. Ежегодно в России добывается около 400 млн. т. нефти, из которых от 1,5 % до 10 % теряется при добыче и транспортировке. Это составляет 4,5 % млн. т. за год [1].

Основные источники загрязнения окружающей среды нефтью и нефтепродуктами можно представить в виде диаграммы на рисунке 1.1 [2].



- Бытовые и промышленные отходы 30%
- Естественные источники 24%
- Суда 27%
- Аварии танкеров и нефтяных платформ 12%
- Атмосферные осадки 7%

Рисунок 1.1 – Источники загрязнения окружающей среды нефтепродуктами

Особо опасны разливы нефти на водных системах. Только в Мировой океан сливается около 10 млн. тонн в год драгоценного сырья [3]. Одним из источников данного загрязнения является утечка нефти с плавучих буровых установок и морских стационарных платформ как при бурении и добыве нефти, так и при имеющихся местах аварий.

В целом источники поступления нефтяных углеводородов (УВ) в Мировой океан представлены в таблице 1.1[3].

Таблица 1.1 – Источники поступления нефтяных углеводородов в Мировой океан

Источник	млн. т/г
Морская транспортировка (кроме аварийных разливов)	1,83
Аварийные разливы	0,3
Речной сток, включая сточные воды городов	1,9
Сточные воды прибрежной зоны	0,8
Атмосферные осадки	0,6
Естественные нефтяные скважины	0,6
Добыча нефти в море	0,08
Всего:	6,11

В результате загрязнения воды нефтью изменяются ее физические и химические свойства, ухудшаются условия обитания в воде живых организмов и растительности, затрудняются все виды дальнейшего водопользования. Влияние нефти и нефтепродуктов (НП) на водный объект проявляется в ухудшении физических свойств воды (изменение цвета, вкуса, запаха, замутнение), отравлении воды токсическими веществами, образовании поверхностной нефтяной пленки и осадка на дне водоема, понижающих содержание кислорода. Пленка нефти на поверхности водоема ухудшает газообмен воды с атмосферой, замедляет скорость аэрации (обогащение воды кислородом) и удаление углекислого газа.

Масштабы распространения и изменения поведения нефтяного загрязнения в водном объекте зависят от состава нефти, скорости течения воды, силы ветра, температуры, солнечной радиации и т.д. Разлитая нефть в водной среде может расплываться, испаряться, растворяться, эмульгировать, оседать на дно или налипать на береговую поверхность, загрязняя почву и растительность. Достаточно отметить, что попадание в водоем 1л нефти лишает кислорода 40 тонн воды, тонна нефти загрязняет 12 км^2 водной поверхности [4].

Как известно главные виды экологически аварийной ситуации при транспорте нефти связаны с перевозкой по морю и подводными трубопроводами.

Большое количество потерь нефти происходит при транспортировке ее нефтепроводом. При авариях на подводных трубопроводах нефть из трубы может вытекать в виде капель или струи, в результате чего на поверхности воды образуются отдельные или обширные нефтяные пятна. Характер изменения свойств нефти после разлива на воде определяется ее химическим составом. Водорастворимые продукты способствуют ее эмульгированию, стабилизации эмульсий из смолисто-асфальтеновых частиц и сульфокислот. Тяжелые фракции нефти, как правило, быстро оседают на дно, более легкие сорбируются на твердых частицах и, в конце концов, тоже оседают,

накапливаясь в донных отложениях и становясь источником вторичного загрязнения водного пространства [4].

Нефтяные загрязнения приводят к опасному заражению не только водоемов, но и окружающего грунта. При загрязнении почв нефтью, изменяются свойства почвы, и дальнейшая ее очистка затруднена. На 67 млн. га в год уменьшаются площади почв, пригодные для земледелия. Нефть попадает в почву при ее разведке и добыче, при авариях на нефтепроводах, утечках нефтепродуктов на нефтебазах, АЗС. Нефть обволакивает почвенные частицы, поэтому почва не смачивается водой, частицы ее слипаются, гибнет микрофлора, следовательно растения не получают должного питания. Также нефть переходит в более окисленное состояние, затвердевает, и при высоких уровнях загрязнения почва может напоминать асфальтоподобную массу.

Нефть очень токсична для высших растений, при концентрации нефтешлама выше 2 г на 1 кг почвы происходит задержка в их развитии [1]. Поступление в почву компонентов нефти вызывает изменение физических, химических и биологических свойств почвы. Всё это неизбежно вызывает снижение и даже полную утрату почвенного плодородия. Посев растений сразу после нефтяного загрязнения сопровождается их гибеллю. Даже через год после нефтяного разлива на этих участках не удастся получить приемлемый урожай.

В результате нарушения почвенного покрова и растительности усиливаются нежелательные процессы – эрозия почв и их деградация. Кроме того, углеводороды нефти способны образовывать в процессе трансформации токсичные соединения, обладающие канцерогенной, тератогенной и мутагенной активностью. Эти соединения характеризуются стойкостью к микробиологическому расщеплению и способностью переходить в растения, что значительно снижает качество возделываемых культур, а также создаёт серьезную угрозу для здоровья человека и животных [5].

Известно, что при бурении нефтяных скважин происходит серьезное загрязнение почвы и воды буровым шламами, которые содержат в себе полимеры, углеводороды, тяжелые металлы и т.п. Разлив нефти при ее добыче

сопряжен со многими негативными явлениями, приводящими к разрушению почвы.

Сюда относится нарушение почвенно-растительного покрова, эрозия почвы (размыты), термокарст (просадка земли), опустынивание (образование песчаных дюн) и связанное со всеми этими явлениями уменьшение земельного фонда и сокращение численности животных [4].

Согласно ГН 2.1.5.1315-03 с изменениями ГН 2.1.5.2280-07 и СанПиН 2.1.5.980-00, предельно допустимые концентрации (ПДК) нефти и нефтепродуктов в воде составляет 0,3 мг/л, а в почве от 1000 до 2000 мг/кг [6]. Разливы нефти и нефтепродуктов на водную поверхность и почву представляют серьезную экологическую опасность, и это является одной из важнейших мировых экологических проблем и имеет особенно острую необходимость решения для нефтедобывающих стран, в том числе и для России.

1.2 Основные методы ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов

На сегодняшний день существует несколько методов ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов:

- термический;
- механический;
- химический;
- микробиологический;
- физико-химический.

Термический метод основан на выжигании нефтяной пленки. Применять данный метод нужно при определенных условиях: толщина нефтяной плёнки должна составлять более 3мм, скорость ветра менее 35 км/ч, сжигание должно

происходить на безопасном расстоянии, учитывая направление ветра (до 10 км) [7].

Достоинствами данного метода являются: быстрота ликвидации аварийного разлива, применение малого количества технических средств и минимальные затраты. Но при применении термического метода ликвидации должны быть осуществлены дополнительные меры пожарной безопасности. Чтобы ограничить распространение пламени, применяют огнеупорные боновые заграждения. К негативным последствиям применения данного метода можно отнести образование стойких канцерогенных веществ из-за неполного сгорания нефти и нефтепродуктов, обеспечение неполного удаление загрязнения и нанесение экологического ущерба воде и атмосфере. На водной поверхности термический метод малоэффективен. При нефтяной пленке с толщиной менее 3 мм, горение идет слабо из-за охлаждающего действия воды [8].

К механическим методам ликвидации аварийных разливов нефти и НП с водной поверхности можно отнести различные технологии сбора, начиная с ручного вычерпывания нефти и заканчивая применением специально оборудованных машинных комплексов (нефтемусоросборщиков).

В настоящее время современные методы механического удаления нефти представляют собой сбор нефти насосами, вихревыми устройствами, барабанами, адгезионными дисками и т. д. Данный метод хоть и характеризуется высокой производительностью сбора нефти, но при его применении невозможно удалить остаточные нефтяные пленки. Кроме того, все используемые для сбора нефти устройства, как центробежного, всасывающего, так и шнекового типа наряду с их способностью обеспечить высокую производительность по сбору нефти, обладают существенным недостатком. При работе данные устройства захватывают значительное количество воды, что требует дальнейшего длительного отстоя эмульсий как водонефтяных, так и нефтеводных. Это в свою очередь ведет к применению соответствующих вместительных емкостей или дополнительного дорогостоящего оборудования для разделения образовавшихся эмульсий.

Перед тем как приступить к сбору нефти, необходимо в первую очередь осуществить концентрирование и ограждение находящейся на водной поверхности нефти при помощи плавающих бонов.

Наибольшая эффективность данного метода наблюдается в первые часы после разлива, так как толщина нефтяного слоя остается так же достаточно большой. Но, если толщина слоя нефти слишком мала, нефтяное пятно имеет большую площадь распространения и поверхностный слой находится в постоянном движении под воздействием ветра и течения, то цикл удаления нефти с воды достаточно затруднен. Также серьезные осложнения могут возникать при очистке воды от нефти и нефтепродуктов возле портов и верфей, которые зачастую загрязнены всевозможным мусором, который плавает на поверхности воды.

К достоинствам механического метода можно отнести достаточно высокую эффективность, возможность сбора различных видов нефти и ее продуктов, всесезонную возможность использования данного метода. Тем не менее, механическим сбором невозможно удалить тонкую нефтяную пленку на поверхности воды.

Химическое удаление нефти подразумевает собой использование специальных химических – детергентов. Наибольшее применение данный способ нашел при разливах нефти на море. Данный метод предполагает растворение в воде или нефти поверхностно-активных веществ (ПАВ), меняющих соотношение поверхностных энергий межфазных границ в системе нефть-вода. За счет этого нефтяная пленка стягивается в отдельные капли. Сложность химического метода состоит в том, что многие ПАВ не менее токсичны, поэтому применять их следует с большой осторожностью, хотя современные вещества, используемые при данном методе, обладают меньшей токсичностью. Но применение химического метода не решает главной проблемы утилизации, нефть лишь разбивается на мелкие капли, а количество ее от этого не меняется [8].

Микробиологический метод основан на биологическом разложении нефти с помощью нефтеокисляющих бактерий. Данный метод наиболее экологически безопасный, он способствует восстановлению загрязненных участков водной поверхности до нормативных показателей. Микробиологический метод в основном применяется на конечных стадиях очистки, когда толщина нефтяной пленки не менее 0,1 мм. На почве данный метод применяют при строгом выполнении комплекса определенных мероприятий [7]. Нужно учитывать, что размножение микроорганизмов почти останавливается при температуре ниже +5°C, поэтому в зимнее время применения данного метода без дополнительных подогревательных устройств невозможно [2]. Оптимальной температурой использования окисляющих бактерий является 20 – 45°C [8]. Основными недостатками биологического метода являются трудоемкость сопроводительных мероприятий и продолжительные сроки ликвидации разливов.

Наибольшую эффективность при очистке воды можно достигнуть при одновременном использовании сорбентов и микроорганизмов, т. е. сорбционно-микробиологическом методе: на сорбенте иммобилизованы штаммы нефтеразлагающих бактерий. Сорбент в свою очередь выполняет роль носителя микроорганизмов с сильно развитой поверхностью. Применение этого метода дает возможность значительно повысить степень и скорость удаления загрязнения. Процесс также можно ускорить добавлением специально подобранных питательных веществ, содержащих азот и фосфор [4].

Физико-химический метод основан на использовании сорбирующих или диспергирующих материалов. Данный метод эффективен в тех случаях, когда для удаления нефтяного загрязнения невозможно применение механического способа, из-за малой толщины пленки, или когда разлив нефти и нефтепродуктов представляют реальную угрозу наиболее экологически уязвимым районам. Технология применения сорбентов заключается в распылении их на нефтяную пленку. К недостаткам физико-химического

метода относятся: трудности равномерного распределения гранул на загрязненной водной поверхности, особенно при сильном ветре.

Преимуществами данного метода считаются: возможность удаления загрязнений любой природы практически до любой остаточной концентрации, управляемость процессом и быстрота воздействия (максимальная сорбция происходит в первые 4 часа).

1.3 Типы и виды сорбентов

Способ с использованием сорбентом является одним из самых распространенных методов ликвидации разливов нефти. Технология применения нефтяных сорбентов зависит как от объекта очистки (твердая поверхность, почва, песок или водная поверхность), так и от характеристик самого сорбента и состоит из трех основных этапов:

- нанесение сорбентов на нефтезагрязненную поверхность;
- сбор сорбентов с нефтью;
- утилизация сорбентов [8].

При выборе нужного сорбента, необходимо уделять внимание критериям эффективности сорбирующих материалов. В данный момент не существует единых критериев по оценке эффективности, до сих пор особое внимание уделяется лишь некоторым показателям: сорбирующей способности, плавучести и насыпной плотности. Однако факторов, влияющих на эффективность сорбентов гораздо больше. Поэтому при их использовании нужно также учитывать такие качества как:

- экологичность материала;
- температурный режим и скорость сорбции;
- уровень сложности нанесения и удаления его с загрязненной поверхности;
- удерживание нефти;

- прочность и долговечность;
- стоимость;
- хранение и транспортировка;
- способы регенерации и дальнейшей утилизации отработанного материала.

Существующие нефтяные сорбенты можно классифицировать по следующим признакам:

- по назначению:
 - а) для удаления поверхностных загрязнений воды и почвы (материал наносится на поверхность);
 - б) для удаления объемных загрязнений воды и воздуха (материал загружают в фильтр).
- По способу утилизации:
 - а) вывоз на свалку естественного разложения;
 - б) использование в качестве добавок к асфальту и другим композициям;
 - в) биоразложение;
 - г) сжигание;
 - д) отжим продукта;
 - е) термическая отгонка сорбата;
 - ж) отмыка сорбата растворителями;
 - з) регенерация.
- По исходному сырью:
 - а) неорганические: естественные минеральные (песок, глины) и искусственные неорганические (перлит, керамзит, силикагель);
 - б) органические: органоминеральные (сапропель, сланцы, нефтешламы), из каустобиолитов (торф, уголь, графит), из природного сырья растительного и животного происхождения (мох, листва, опилки, солома и т. д.), синтетические (пенопропилен, фенолформальдегидные и карбамидоформальдегидные пенопласти).

- По специальным свойствам:
 - а) магнитные;
 - б) набухающие;
 - в) диспергирующие нефть;
 - г) содержащие реагенты – сгустители нефти;
 - д) с бактериями для биоразложения нефти;
 - е) дисперсные: мелкодисперсные – это порошки, крупнодисперсные – крошка, гранулы, хлопья, а волокнистые – тканые материалы;
 - ж) формованные: прессованные (плиты), комбинированные (боны, подушки, маты с оболочкой из проницаемого материала).
- По методу формования:
 - а) экструзионные;
 - б) прессованные;
 - в) литьевые.
- По характеру смачивания:
 - а) гидрофильтрные (статический угол смачивания сорбента водой меньше 90°C);
 - б) безразличного смачивания (статический угол смачивания водой сорбента составляет примерно 90°C);
 - в) гидрофобные (статический угол смачивания сорбента водой больше 90°C).
- По плавучести:
 - а) высокой плавучести (более 72 ч.);
 - б) ограниченной плавучести (3 – 72 ч.);
 - в) не плавучие (3 ч.).
- по пористой структуре:
 - а) непористые (песок, сера);
 - б) крупнопористые – радиус кривизны пор составляет более 200 нм (керамзит, перлит, синтетические сорбенты, кирпичная крошка);

- в) мезопористые – радиус кривизны пор 1,5 – 200 нм (диатомитовые глины, селикагель, некоторые виды активных углей);
- г) мелкопористые – радиус кривизны пор менее 1,5 нм (активные угли);
- д) гетеропористые – радиус кривизны пор меняется в широком диапазоне (торф, древесина, с/х отходы);
- е) с изотропной пористостью (минеральные сорбенты, сорбенты из угля, графита, вспененные синтетические сорбенты);
- ж) с анизотропной пористостью (волокнистые синтетические или природные материалы).

– По объемной массе:

- а) очень легкие (объемная масса в пределах 15- 80 кг/м³);
- б) средние (объемная масса выше 80 и до 300 кг/м³);
- в) тяжелые (объемная масса выше 300 кг/м³).

– По жесткости:

- а) мягкие (материалы, изготавливаемые на базе вспененных резин и различных эластомеров);
- б) полужесткие (материалы, изготавливаемые на основе эластопластов);
- в) жесткие (вспененные полимеры с ячеистой макроструктурой, получаемые на основе термопластичных аморфных и кристаллических полимеров).

– По сорбционной емкости на водной поверхности:

- а) с низкой сорбционной способностью – ниже 10 кг/м³;
- б) со средней сорбционной емкостью 10-25 кг/м³;
- в) с высокой сорбционной способностью, выше 25 кг/м³ [4; 9].

Природные сорбенты могут быть целесообразными к использованию, так как они экологичны, часто имеются в изобилии и могут приобретаться по малой цене, но их нефтепоглощение слишком мало: кора осины – 0,5 г/г; кора сосны – 0,3 г/г; древесные опилки – 1,7 г/г; торф – 17,7 г/г; мох сухой – 5,8 г/г [10].

Неорганические материалы отличаются высокой скоростью очистки поверхности воды от нефтяных пятен, но при их высокой плотности они быстро тонут с поглощенной нефтью, лишь на время скрывая загрязнение, после чего нефть понемногу снова всплывает на поверхность.

Синтетические сорбенты считаются самыми эффективными для сбора нефти. В некоторых случаях, соотношение захваченной нефти и сорбента может достигать 40:1 [11]. Но переходя к использованию синтетических сорбирующих материалов, нужно учитывать, что в его составе могут содержаться непрореагировавшие мономеры, катализаторы, специальные отвердители и их утилизация затруднена, так как при их горении могут выделяться токсичные вещества.

Полипропилен имеет нефтепоглощение ~ 40 г/г [10], но содержит в своем составе содержит непрореагировавшие катализаторы и при неправильных условиях хранения может выделять формальдегид. Фенолформальдегидная смола больше поглощает воду (14,5 г/г), чем нефть (4,4 г/г) [10] и имеет токсичные составляющие – фенол и формальдегид.

В последнее время значительный спрос стали вызывать сорбенты на основе вспененных полимерных материалов. Пенополуретан с нефтепоглощением – 35,2 г/г отличается повышенным водопоглощением – 25,9 г/г [10], горючестью, кроме того при разложении, при неправильном хранении может выделять ядовитые цианаты. Нефтепоглощение пенополистирола составляет – 9,3 г/г, влагопоглощение 0,1 % [10], но полистирол горючий материал и содержание токсичного стирола может составлять до 0,5%.

Основными требованиями к перечисленным выше веществам являются олеофильные и гидрофильные свойства. Технология очистки включает в себя равномерное нанесение на пятно пролива сорбирующего материала, поглащающего органические соединения, нефть, нефтепродукты, с последующим изъятием полученного пласта с поверхности механическими средствами. К недостаткам известных сорбционных средств очистки относятся

использование дефицитных материалов; необходимость обработки сорбентов гидрофобными реагентами, экологическое воздействие на природные объекты и последующая регенерация и утилизация отработанных сорбентов.

Для усовершенствования способа сорбционной очистки поверхности от нефти и нефтепродуктов хорошо зарекомендовал себя пеносорбент на основе карбамидоформальдегидной смолы (КФС), которая не требует сложной технологии изготовления из-за доступного сырья и имеет не высокую стоимость [12].

1.4 Получение вспененных сорбентов на основе карбамидоформальдегидной смолы и модификация его структуры

Пена представляет собой дисперсную систему, состоящую из пузырьков газа, разделенных прослойками жидкости. Дисперсной фазой является газ, а дисперсионной средой – жидкость в виде тонких пленок. Размер пузырьков, составляющих дисперсную фазу пен, лежит в пределах от долей миллиметров до нескольких сантиметров. Общий объем заключенного в дисперсионной среде газа может в сотни раз превосходить ее.

Многогранные пузырьки газа в пенах разделены тонкими прослойками жидкости. В месте контакта трех пленок, которые принадлежат трем соприкасающимся пузырькам газа, образуется канал Плато. Первое правило Плато гласит, что из-за одинакового межфазного натяжения пленок, силы натяжения их в одной плоскости уравновешиваются только при одинаковых углах (120°) между пленками. Второе правило Плато гласит, что в каждой вершине многогранника (ячейки) сходятся четыре канала, образуя угол, равный $109^\circ 28''$. Каналы пронизывают всю структуру пены и представляют собой цельную систему. В результате образуется такая пространственная конструкция, которая в разрезе похожа на пчелиные соты. Именно такая пена характеризуется наименьшей поверхностной энергией, следовательно, она наиболее устойчива.

Пена – это высококонцентрированная система, т.е. содержание в ней дисперсной фазы составляет более 74% об. Если концентрация газа будет меньше, то пузырьки будут иметь сферическую форму, и толщина пленок жидкости будет соизмерима с размерами газовых пузырьков, такие дисперсные системы называются газовыми эмульсиями. Газовые эмульсии, в отличие от пен, являются бесструктурными системами.

Установлено, что образование устойчивой пены в чистой жидкости невозможно. Устойчивые пены получаются только в присутствии подходящего поверхностно активного вещества. Введение ПАВ в жидкость существенно изменяет свойства газовых дисперсий и жидких пленок: снижается поверхностное натяжение на поверхности раздела жидкость – газ, облегчается диспергирование газа и уменьшается размер пузырьков, изменяется режим и скорость их вспенивания [13].

С самого момента возникновения пен, в них протекают различные процессы, приводящие к разрушению пены. Наиболее важными разрушающими процессами являются:

- утончение пленок и вытекание жидкости из пены под действием гравитационного поля;
- диффузия газа из мелких пузырьков через жидкие пленки в более крупные;
- прорыв пленок, который вызывает слияние смежных пузырьков. В открытых пенах;
- испарение жидкости, если пена находится открытой.

Факторы, которые влияют на устойчивость пены можно разделить на три группы:

- факторы, связанные с наличием пенообразователя. Наибольшей пенообразующей способностью обладают пенообразователи, способные стабилизировать прямые эмульсии. Важную роль играет концентрация пенообразователя. Для коллоидных ПАВ максимальная пенообразующая

способность достигается в определенном интервале концентраций, при дальнейшем росте концентрации она остается постоянной или даже снижается. В случае высокомолекулярных соединений с увеличением концентрации пенообразующая способность возрастает.

- Факторы, связанные со свойствами дисперсионной среды:
 - а) вязкость (с увеличением вязкости пена устойчивее);
 - б) водородный показатель pH (чем ниже значение pH, тем меньше пенообразующая способность, для получения карбамидных пенопластов пригодны только те ПАВ, которые активны как в нейтральной, так и в кислой среде);
 - в) наличие в жидкости низкомолекулярных электролитов (большое количество солей в воде, ведет к снижению пенообразования).
- Факторы, связанные с внешними воздействиями:
 - а) температура (с увеличением температуры усиливается десорбция молекул ПАВ, ускоряется испарение жидкости из пленки, понижается вязкость в пленке);
 - б) испарение жидкости из пены;
 - в) механическое воздействие (происходит механическое разрушение структуры пены, тем самым увеличивается испарение жидкости из пленки).

Классифицируют пены, чаще всего, основываясь на такую важную характеристику как кратность. Кратность пены показывает, сколько объемов пены можно получить из одного объема жидкости. Если кратность пены $K \leq 10$, пены называют жидкими, а если K от 10 до 1000 – сухими [13; 14].

Также не менее важными характеристиками пен являются дисперсность и устойчивость. Дисперсность пен характеризуется средним размером пузырьков газа или распределением пузырьков по размерам. Устойчивостью пены является ее способность сохранять неизменными во времени основные параметры: дисперсность пузырьков, содержание жидкости и объем пены в целом [13].

Пены, как и остальные дисперсные системы, получают диспергационным и конденсационным методами.

При физическом вспенивании (диспергационный метод) наиболее часто используют два способа:

- инжекция газа в раствор полимера под высоким давлением с дальнейшим его расширением, либо механическое «взбивание» пены при атмосферном давлении;
- введение низкокипящих жидкостей (галогенпроизводные и ароматические углеводороды, спирты, простые эфиры и т. д.), которые испаряются или вскипают при нагревании с образованием газовых пузырьков после снятия давления.

Химическое вспенивание (конденсационный метод) осуществляется с помощью введения:

- веществ, которые выделяют газообразные продукты при обратимом равновесном термическом разложении (аммонийные соли минеральных и органических кислот и гидрокарбонаты или карбонаты щелочных или щелочноземельных металлов);
- веществ, которые выделяют газообразные продукты при необратимом термическом разложении (ароматические и алифатические азо- и диазосоединения и ряд других органических соединений, разлагающихся при повышенных температурах);
- смеси веществ, которые выделяют газообразные продукты при химическом взаимодействии компонентов, их составляющих (взаимодействие нитрита натрия с хлористым аммонием, реакции органических и минеральных кислот с карбонатами и щелочными и щелочноземельными металлами).

Конечно, существуют и комбинированные методы получения пен из карбамидоформальдегидных олигомеров – создание пены происходит с одновременным подвспениванием неорганическими порофорами и легкокипящими жидкостями. В частности, в Болгарии был наложен

промышленный выпуск карбамидного пенопласта с применением комбинированного вспенивания за счет термического разложения $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и механического взбивания.

В настоящее время более распространенным является воздушно – механический способ изготовления карбамидных пенопластов, применяя анионактивные низкомолекулярные пенообразователи, это объясняется сильным влиянием на стабильность водных пен двойного электрического слоя. К преимуществам данного метода относятся:

- исключение дорогостоящего эмульгатора;
- простота проведения процесса непрерывным способом;
- возможность изготовления пенопласта непосредственно на рабочей площадке;
- высокая производительность малогабаритного оборудования [14].

Механизм образования воздушно-механической пены можно представить следующим образом. На межфазной поверхности пузырька газа в жидкой среде, которая содержит ПАВ, образуется адсорбционный слой. Толщина адсорбционного слоя пенообразователя определяется размерами поверхностно-активных ионов и двойного электрического слоя противоионов и составляет около 10^{-8} - 10^{-9} мм. При выходе пузырька на поверхность раствора он окружен двойным слоем ориентированных молекул ПАВ. Для ориентирования молекулы ПАВ в поверхностном слое, она должна обладать полярной гидрофильной группой, которая соединена с неполярным радикалом. Полярные части молекул пенообразователя имеют мощное силовое поле, поэтому способны взаимодействовать с молекулами воды, вследствие чего могут образоваться водородные связи. В свою очередь, неполярная часть молекулы выталкивается из воды, так как она обладает сродством к неполярной части. Ввиду того, что полярные группы пенообразователя должны располагаться в поверхностном адсорбционном слое, а неполярные радикалы – в газовой фазе, молекула пенообразователя должна быть предельно ассиметричной и

содержать гидрофильную группу на конце цепи. Еще одним важным показателем, влияющим на пенообразование и свойства пен, является концентрация пенообразователей, для каждого из которых существует оптимальная концентрация, при которой резко повышаются кратности, стабильность и вязкость пены [13; 14].

Карбамидоформальдегидные пеносорбенты (КФПС) характеризуются низкой плотностью, огнестойкостью не поддерживают горения, доступностью и низкой стоимостью сырья. К существенным недостаткам карбамидоформальдегидных полимеров относят возможность эмиссии низкомолекулярных компонентов: свободного формальдегида, образующегося при отверждении КФС и низкомолекулярных ПАВ в окружающую среду [15].

За рубежом главными исследованиями в области улучшения свойств карбамидных пенопластов являются разработка таких составов и технологий производства карбамидоформальдегидных смол, которые будут улучшать токсикологические характеристики материалов, изготавливаемых на их основе, в частности карбамидных пенопластов.

В начале 40-50-х гг. двадцатого века был создан первый отечественный карбамидоформальдегидный пенопласт типа «мипора». «Мипору» получали путем смешивания водного раствора карбамидоформальдегидной смолы со вспененным водным раствором нефтяных сульфокислот или их солей. После чего полученную жидкую пену отверждали с помощью введения специального отвердителя и в течение нескольких суток выдерживали твердую пену в формах [14].

На сегодняшний день существует множество способов получения пеноматериалов на основе карбамидоформальдегидной смолы. Известен способ получения карбамидоформальдегидного пенопласта, который включает в себя приготовление смоляной эмульсии с отходом производства этилсульфонатов с дальнейшим перемешиванием в реакторе путем подачи сжатого воздуха и отверждением вспененной массы помошью кислотного отвердителя соляной кислоты с концентрацией 6-8%. Цель данного способа:

снижение токсичности пенопласта при отверждении и эксплуатации. Цель достигается тем, что способ осуществляют путем перемешивания смоляной эмульсии, вспенивания ее воздушно-механическим способом и отверждения пены кислотным катализатором, при этом в качестве смоляной эмульсии используют смесь карбамидной смолы и пенообразователя. Недостатком данного способа является то, что получаемый пенопласт по своим техническим характеристикам позволяет эффективно использовать его в основном только как теплоизоляционный материал и менее эффективно как сорбент, ввиду его относительно невысокой нефтеемкости [16].

Известен следующий способ получения карбамидного сорбента, сущность данного способа заключается в первоначальном получении жидкой карбамидоформальдегидной пены с кратностью 15-30, последующей выдержке ее до полной полимеризации, после чего пену измельчают в крошку фракцией до 2-20 мм, которую высушивают в кипящем слое при 30-40°С до достижения насыпной плотности 1,5 - 3 кг/м³. Целью данного метода является снижение себестоимости получения сорбента с высокой нефтеемкостью. Предложенная технология получения сорбента позволяет снизить его себестоимость за счет простоты и мобильности самого метода, обеспечивающего производство сорбента, как в стационарных условиях, так и на месте ликвидации нефтяных загрязнений в водоеме, обеспечивая подвоз составляющих компонентов, что намного дешевле, чем подвозить к месту экологического бедствия непосредственно сорбент. Предварительное измельчение пены в крошку сразу же после полной ее полимеризации с последующей сушкой в камере с кипящим слоем, позволяет ощутимо ускорить процесс получения готового сорбента, снизить трудозатраты и тем самым снизить себестоимость получаемого продукта. Сушка в кипящем слое значительно сокращает время сушки сорбента, что дает возможность снизить затраты энергии на данную операцию и одновременно ускорить процесс очистки загрязненных нефтью водоемов, выходя на поточный метод выполнения данных работ.

К основным недостаткам получаемого полимерного сорбента относятся: высокое пыление сорбента при его нанесении на загрязненные участки, его выветривание, унос с загрязненных участков и разнос по другим местам под воздействием ветровых нагрузок. Это объясняется тем, что данный сорбент имеет сверхлегкий вес и малую механическую прочность при плотности 1,5.. .3 кг/м³. Имея такую плотность и малую прочность, сорбент сложно наносить на объекты механизированным способом с применением различных машин и механизмов, например пневмоимпульсных устройств. Сбор и утилизация такого сорбента также приводит к техническим затруднениям.

Более существенными недостатками такого сорбента являются и то, что он имеет высокое сорбционное увлажнение. Следовательно, нанесенный на водную поверхность загрязненного участка сорбент дополнительно сорбирует и воду. Напитавшись загрязненной водой, сорбирующий материал может потерять свою плавучесть, и, как правило, погружаться на дно. Эти обстоятельства еще более усугубляют экологическую обстановку [17].

Более поздним изобретением решалась задача создания дешевого, высокоэффективного с широким диапазоном функциональных, технологических и технических возможностей, экологически безопасного, многоцелевого полимерного сорбента в виде матов, бон, фильтров, гранулированной крошки.

Технический результат достигается путем приготовления рабочих растворов компонентов, вспенивания их сжатым воздухом. Согласно данному изобретению к подогретому до 40-50°С и вспененному раствору неорганической кислоты с ПАВ, имеющем кислую среду, дозировано впрыскивают раствор карбамидной смолы с добавленным в количестве 3-6% карбонатом щелочеземельного металла с размерами частиц не более 0,5 мм, затем полимерную массу заливают в форму изделия. В качестве ПАВ используется алкилбензолсульфокислота (АБСФК). В качестве неорганической кислоты – ортофосфорная кислота [18].

Немаловажным фактором, оказывающим влияние на свойства пеносорбента, является порядок внесения КФС в композицию. На сегодняшний день наиболее распространенными считаются следующие варианты внесения компонентов в композицию:

- кислот, вода с пенообразователем, смола (вариант I);
- смола, вода с пенообразователем, кислота (вариант II).

Установлено, что внесение компонентов по варианту II позволяет получить пеносорбент с более высокой кратностью вспенивания (4,4) и меньшей усадкой (13%), чем по варианту I (соответственно 2,7 и 15,3%) [19].

В заключение литературного обзора хотелось бы отметить, почти во всем мире используют пеносорбенты на основе карбамидоформальдегидной смолы, которые характеризуются высокими эксплуатационными показателями, многообразием способов их изготовления и переработки, обеспечением высокого экономического эффекта. Но применение карбамидных пенопластов частично ограничено, прежде всего, из-за их токсичности, связанной с выделением свободного формальдегида, которое происходит при термодеструкции химической структуры материала по концевым группам и эфирным связям и эмиссии низкомолекулярных ПАВ. Поэтому в настоящее время основные усилия ученых направлены на разработку новых технологий получения пеноматериалов, на основе карбамидоформальдегидной смолы с целью устранения указанных недостатков, что позволило бы расширить область их эффективного применения [19].

2 Обоснование направления выбранной работы

Проблемы ликвидации загрязнений нефтью и нефтепродуктами актуальны как с экологической, так и экономической точки зрения. На сегодняшний день данный вид загрязнений имеет катастрофический характер на суше (места добычи, транспортные магистрали) и на акваториях (аварии танкеров, сброс в водные бассейны промышленных отходов и т.д.).

Борьба с нефтяными загрязнениями окружающей среды сегодня является актуальной экологической задачей для всех промышленно развитых стран мира. Совершенствование технических средств и способов, обеспечивающих локализацию, ликвидацию и сбор нефтяных загрязнений – одно из важных направлений решения этой проблемы [20].

Самой наибольшей эффективностью очистки при ликвидации аварийных разливов характеризуется метод с применением сорбирующих материалов. На сегодняшний день широкое распространение получили вспененные синтетические сорбенты, так как они обладают высокоразвитой пористой поверхностью, высокой сорбционной способностью и характеризуются простотой изготовления.

Одним из таких пеносорбентов является материал на основе карбамидоформальдегидной смолы. Он имеет высокую удельную поверхность, он гидрофобен, что позволяет его применять при аварийных разливах на водной поверхности, сырье для его изготовления доступно и имеет невысокую стоимость. Но к значимым недостаткам данного сорбента можно отнести возможность выделения свободного формальдегида при отверждении пеноструктуры и экстракцию низкомолекулярных поверхностно активных веществ из пеносорбента, что пагубно влияет на окружающую среду.

3 Экспериментальная часть работы

3.1 Объекты исследования

3.1.1 Карбамидоформальдегидная смола марки КФ-МТ-15 (ТУ 6-06-12-88 изм. №1,2,3)

Однородная суспензия от белого до светло-желтого цвета без механических включений.

Содержание сухого остатка в %, не менее

– 66,0 ± 2,0

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проделанного исследования, были сделаны следующие выводы:

- установлены основные физико-химические свойства эмульгаторов анионактивного и неионогенного типа при различных значениях pH, с помощью которых возможно оценить эффективность дальнейшего применения их как пенообразователей (поверхностное натяжение, ККМ, пенообразующая способность). Самыми наилучшими характеристиками при pH=2, обладает ПАВ анионактивного типа ПО-6АЗF.
- Определено влияние дозировки и типа эмульгатора на удельную поверхность и сорбционную способность пеносорбента. Выявлено, что сорбенты, содержащие в качестве пенообразователя эмульгатор ПО-6АЗF, обладает максимальными из исследуемых образцов характеристиками.
- С целью уменьшения токсической составляющей и повышения сорбционных характеристик, в качестве пенообразователя при изготовлении пеноматериала на основе карбамидоформальдегидной смолы, рекомендуется ПО-6АЗF.

Таким образом, полученный в ходе исследования материал на основе карбамидоформальдегидной смолы может являться перспективным пеносорбентом, используемым при аварийных разливах нефти и нефтепродуктов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

В настоящей работе применены следующие сокращения:

ККМ – критическая концентрация мицеллообразования

КФПС – карбамидоформальдегидный пеносорбент

КФС – карбамидоформальдегидная смола

НП – нефтепродукты

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ПДК – предельно допустимая концентрация

УВ – углеводороды

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Проблема сбора нефти и нефтепродуктов при аварийных разливах : отчет о НИР / Каблов В.Ф., Иощенко Ю.П. – Волжский : Волжский политехнический институт (филиал) Волгоградского государственного технического университета, 2004. – 2 с.
- 2 Нефтяные сорбенты: рекламные иллюзии и реальные перспективы. Аренс В.Ж., Гридин О.М., Гридин А.О., Кондрашенко В.М.
- 3 Разливы нефти: причины, масштабы, последствия / Владимиров В. А. // Журнал – Стратегия гражданской защиты: проблемы и исследования. Серия: Охрана окружающей среды. Экология человека. – 2014. – том 4 – № 1.
- 4 Кахраманлы, Ю.Н. Пенополимерные нефтяные сорбенты. Экологические проблемы и их решения. Баку: «Элм», 2012. – 305с.
- 5 Грецкова, И. В. Очистка и восстановление почв после загрязнения их нефтью и нефтепродуктами : автореф. дис. ... канд. химических наук : 03.00.16 / Грецкова Ирина Викторовна. – Самара, 2004. – 20с.
- 6 О порядке определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами : Письмо Минприроды России (Министерства охраны окружающей среды и природных ресурсов Российской Федерации) от 27 декабря 1993 года № 04-25 // Письмо Госкомзема России – 1993. – 27 дек.
- 7 Мероприятия по сбору и утилизации нефти и нефтепродуктов при аварийных разливах на водной акватории : отчет о НИР / Хафизова А. А. – Уфа : Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2008. – 19 с.
- 8 Шведчиков, Г. В. Новая технология борьбы с нефтяными загрязнениями на основе гидрофобных и олеофильных сорбентов / Г. В. Шведчиков // Общество. Среда. Развитие. (TERRA HUMANA) : Научный журнал на тему: общественные науки в целом, философия, история. Исторические науки, социология / Общество с ограниченной ответственностью «Центр научно-информационных технологий «Астерион» – Санкт-Петербург, 2010. – №3 – С. 225–228.

9 Готовность к ликвидации аварийных разливов нефти – гарантия обеспечения экологической безопасности системы трубопроводного транспорта нефти: отчет о НИР/ В. Н. Пермяков, В. Г. Парfenov, С. В. Александров. – Тюмень: Тюменский государственный нефтегазовый университет, 2011. – 404с.

10 Особенности очистки воды от нефтепродуктов с использованием нефтяных сорбентов, фильтрующих материалов и активных углей / Е.В. Веприкова, Е.А. Терещенко, Н. В. Чеснокова, М.Л. Щипкоа, Б.Н. Кузнецова // Журнал СФУ. Серия: химия. – 2010. – №3. – С. 285-304.

11 Применение сорбентов при ликвидации разливов нефти : технический информационный документ / ITOPF, 2012 – 11с.

12 Попова, Н.В. Методы снижения концентраций вредных веществ при аварийных проливах : автореф. маг. раб. / Попова Наталья Владимировна. – Донецк, 2005.

13 Кругляков, П. М. Пены и пенные пленки / П. М. Кругляков, Д. Р. Ексерова. – Москва : Химия, 1990. – 432 с.

14 Мубаракшина, Л. Ф. Усиление карбамидных пенопластов активными наполнителями : дис. канд. техн. Наук : 05.23.05 / Мубаракшина Лия Фаритовна. – Казань, 2008. – 2008 с.

15 Берлин, А. А. Пенопласти на основе реакционных олигомеров / А. А. Берлин, Ф.А. Шутов. – Москва : Химия, 1978 – 296 с.

16 Пат. 1807996 СССР, МПК C08J9/06. Способ получения карбамидоформальдегидного пенопласта / В.М. Мелкозеров, Т.И. Немцева, А.А. Ерлыков; заявитель Сибирский научно - исследовательский и проектный институт цементной промышленности, патентообладатель В.М. Мелкозеров, Т.И. Немцева. 4893832; заявл. 25.12.1990; опубл. 07.04.1993.

17 Пат. 2107543 Российская Федерация, МПК B01J20/26, B01J20/30. Способ получения сорбента / В.Н. Антипьев, Б.У. Мелиев, А.Н. Нестеров, В.Н. Феклистов; заявитель и патентообладатель В.Н. Антипьев, Б.У. Мелиев, А.Н. Нестеров, В.Н. Феклистов. 97105061/25; заявл. 08.04.1997; опубл. 27.03.1998

18 Пат. 2184608 Российская Федерация, МПК B01J20/26, B01J20/30. Способ получения полимерных сорбентов / В.М. Мелкозеров, И.Е. Баронин, Т.В. Рязанова, Ким Дон Хун; заявитель ОАО Транссибнефть, Сибирский государственный технологический университет, патентообладатель В.М. Мелкозеров, И.Е. Баронин. 2000133191/12; заявл. 29.12.2000; опубл. 10.07.2002

19 Получение модифицированных пеноматериалов с использованием экстрактов коры хвойных пород : отчет о НИР / А.А. Стригунова, О.Н. Еременко, Т.В. Рязанова – Красноярск : Сибирский государственный технологический университет, 2001. – 65 – 68с.

20 Минимизация экологического ущерба при ликвидации аварийных разливов нефти / В. Е. Савенок // Журнал Вестник Полоцкого государственного университета. Серия F: строительство. Прикладные науки. – 2010. – №6. – С. 103 – 107.

21 ГОСТ 3900-85 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности. – Введ. 01.01.1987. – Москва : Стандартинформ, 2006 – 77 с.

22 ГОСТ 33-2000. Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости. – Введ. 01.01.2002. – Москва : Стандартинформ, 2008. – 45 с.

23 Пат. 2315655 Российская Федерация, МПК B01J 20/26, B01J 20/30. Способ получения полимерных сорбентов / Рязанова Татьяна Васильевна, Федорова Ольга Семеновна, Чупрова Неля Александровна, Стригунова Алена Александровна, Ростовцев Олег Анатольевич; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский государственный технологический университет», Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственная фирма» «Экосорб», Рязанова Т. В. 2006133654/15; заявл. 20.09.2006; опубл. 27.01.2008.

24 ГОСТ 20216-74. Латексы. Методы определения поверхностного натяжения. – Введ. 01.01.1983. – Москва : Издательство стандартов, 1974. – 7 с.

25 ГОСТ 22567.1-77. Средства моющие синтетические. Метод определения пенообразующей способности. – Введ. 01.07.1978. – Москва : Госстандарт, 1978. – 6 с.

26 ГОСТ 32721-2014. Дороги автомобильные общего пользования. Песок природный и дробленый. Определение насыпной плотности и пустотности. – Введ. 02.01.2015. – Москва : Стандартинформ, 2014. –

27 ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. – Введ. 01.01.1976. – Москва, Издательство стандартов, 1993. – 28 с.

28 Обзор рынка нефтяных сорбентов в России: отчет о НИР/ Инфомайн – исследовательская группа. Объединение независимых экспертов в области минеральных ресурсов, металлургии и химической промышленности. – Москва, 2008. – 142с.

29 НПФ «Экосорб», Сорбирующие материалы : пособие / ООО «НПФ «Экосорб». – Красноярск. – 18с.

30 Мубаракшина, Л. Ф. Роль пенообразования при получении карбамидных пенопластов / Л. Ф. Мубаракшина, А. В. Карапов, Л. А. Абдрахманова // Журнал : Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета / Казанского государственного архитектурно-строительный университет. – Казань, 2012. – №2. – С. 189–193.